



Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

**TRABAJO FIN DE MASTER**

# **DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS**

*AUTOR:*

***RICARDO MARTÍNEZ SANMARTÍN***

*DIRECTORES:*

***PEDRO JOSÉ RIVERO FUENTES***

***RAFAEL RODRIGUEZ TRÍAS***

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MATERIALES Y FABRICACIÓN  
2019**

*Nafarroako  
Unibertsitate  
Publikoa*



Universidad  
Pública de  
Navarra



## 1. Índice

<b>1. Índice</b>	<b>2</b>
1.1 Índice de figuras	4
1.2 Índice de tablas	5
<b>2. Resumen / Abstract</b>	<b>6</b>
2.1. Resumen	6
2.2. Abstract	6
<b>3. Introducción</b>	<b>8</b>
3.1. Interés del fenómeno de la Fotocatálisis	8
3.2. Proyecto PHOTO-ACTIVE	9
3.3. Mercado Potencial y posibles aplicaciones	11
<b>4. Estado del arte</b>	<b>14</b>
4.1. Óxido de Titanio como material de referencia	14
4.1.1. Propiedades	14
4.1.2. Minerales y estructura cristalina	15
4.1.3. Depósitos y explotaciones	16
4.2.1 Resumen de la historia	17
4.3.1 Fotocatálisis heterogénea de $\text{TiO}_2$	18
4.3.2. Factores que influyen en la fotocatálisis	20
4.4 Aplicaciones	21
4.4.1 Generación fotovoltaica	21
4.4.1.2 Diseño y proceso	22
4.4.1.3 Ventajas y desventajas	22
4.4.2. Producción de hidrógeno	23
4.4.3 Aplicaciones Ambientales	24
4.4.3.1 Descontaminación de agua	24
4.4.3.2 Descontaminaciones del aire	24
4.5. Modificaciones del $\text{TiO}_2$	25
4.5.1. Dopaje con Cationes	25
4.5.3 Acoplamiento de semiconductores	25
4.5.4 Colorantes orgánicos	25
4.6 Materiales alternativos	26
4.6.1 Óxido de tungsteno (IV) ( $\text{WO}_3$ )	27
4.6.2 Óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	27
4.6.3 Titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ )	28

<b>5. Objetivos</b>	30
<b>6. Metodología</b>	32
6.1 Deposition of the coatings	32
6.1.1 Layer-By-Layer technique	32
6.1.2 Equipment used	34
6.2 Characterization techniques	35
6.2.1 Surface roughness	35
6.2.2 X-ray fluorescence (XRF)	36
6.2.3 Photocatalytic activity	37
6.2.4 Optical properties	38
6.3 Panification	39
<b>7. Resultados</b>	41
7.1 Deposition of coatings	41
7.1.1 Chemical products	41
7.1.2 Sample preparation	41
7.1.3 Process	42
7.2 Characterization	44
7.2.1 Sample identification	44
7.2.2 Surface roughness	45
7.2.3 X-ray fluorescence	47
7.2.4 Contact angle	49
7.2.5 Photocatalytic activity	52
<b>8. Conclusiones</b>	55
8.1 Surface roughness	55
8.2 Chemical composition	55
8.3 Transparency and color	55
8.4 Contact angle	55
8.5 Photocatalytic activity	56
8.6 General conclusions	56
8.7 Future work	57
<b>9. Bibliografía y referencias</b>	59
9.1 Scientific articles	59

## 1.1 Índice de figuras

<b>Figura 1</b> : TiO <sub>2</sub> y mineral de rutilo .....	6
<b>Figura 2</b> : Bandas de Valencia-Conducción [F1] .....	8
<b>Figura 3</b> : Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea del TiO <sub>2</sub> [F] .....	8
<b>Figura 4</b> : Centro de AIN y Universidad UPNA.....	9
<b>Figura 5</b> 1: Óxido de Wolframio. 2: Óxido de Hierro, 3: Titanato de Estroncio .....	10
<b>Figura 6</b> :Polvos de óxido de Titanio .....	14
<b>Figura 7</b> : Estructuras cristalinas del rutilo,anatasa y brookita [F3].....	15
<b>Figura 8</b> : Mineral de rutilo .....	16
<b>Figura 9</b> : Diagrama esquemático de una fotocélula electroquímica [F4] .....	17
<b>Figura 10</b> :Proceso fotocatalítico [F4] .....	18
<b>Figura 11</b> :Aplicaciones del TiO <sub>2</sub> [F4] .....	19
<b>Figura 12</b> : Representación del DSC .....	21
<b>Figura 13</b> :Célula de celdas Grätzel .....	22
<b>Figura 14</b> : Bandas de energía de semiconductores [F5] .....	26
<b>Figura 15</b> : Óxido de Tungsteno .....	27
<b>Figura 16</b> : Reacción Fotocatalítica del Óxido de hierro (III) [F6] .....	27
<b>Figura 17</b> :Parámetros de mejora en la actividad fotocatalítica del SrTiO <sub>3</sub> ) [F7] .....	28
<b>Figura 18</b> : Representación del proceso de Layer by Layer [F8] .....	33
<b>Figura 19</b> : ND-R Rotatory Dip Coater .....	34
<b>Figura 20</b> : Interferómetro WYKO de AIN .....	35
<b>Figura 21</b> :Equipo de análisis XRF FISCHERSCOPE X-RAY XDAL FD de AIN.....	36
<b>Figura 22</b> : Distintas muestras con distintas concentraciones de azul de metileno .....	37
<b>Figura 23</b> : Espectrofotómetro UV-VIS-NIR de AIN. ....	38
<b>Figura 24</b> : ND-R Rotatory Dip Coater utilizado en la UPNA .....	42
<b>Figura 25</b> : Proceso LbL seguido en la parte experimental del estudio .....	42
<b>Figura 26</b> : Muestras de vidrio recubiertas .....	43
<b>Figura 27</b> : Identificación de las portas de vidrio recubiertas.....	44
<b>Figura 28</b> : Rugosidad superficial de las capas depositadas sobre vidrio en las muestras de la .....	46
<b>Figura 29</b> : Análisis XRF de los recubrimientos depositados sobre vidrio.....	47
<b>Figura 30</b> : Comparativa del Análisis XRF de los recubrimientos depositados sobre vidrio. ....	48
<b>Figura 31</b> : Resultados de la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo .....	49
<b>Figura 32</b> : Ángulo de contacto sobre Vidrio.....	50
<b>Figura 33</b> : Ángulo de contacto sobre muestra de control B .....	50
<b>Figura 34</b> : Ángulo de contacto sobre muestra recubierta (F) .....	51
<b>Figura 35</b> : Evolución del máximo de absorbancia en las disoluciones de azul de metileno.....	52
<b>Figura 36</b> : Picos de absorción (disolución de referencia). ....	52
<b>Figura 37</b> : Picos de absorción (muestra B).....	53
<b>Figura 38</b> : Picos de absorción (muestra F). ....	53

## 1.2 Índice de tablas

<b>Tabla I</b> : Planificación .....	39
<b>Tabla II</b> : Productos químicos utilizados en la parte experimental.....	41
<b>Tabla III</b> : Parámetros del proceso de deposición.....	43
<b>Tabla IV</b> : Número de muestras para recubrir .....	43
<b>Tabla V</b> : Identificación de las muestras .....	44
<b>Tabla VI</b> : Rugosidad superficial de los recubrimientos depositados sobre vidrio .....	45

## 2. Resumen / Abstract

### 2.1. Resumen

El óxido de titanio es ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones y productos: como superficies autolimpiables, sistemas de purificación de aire y agua, esterilización, descontaminación medioambiental y producción de energía. El efecto fotocatalítico del óxido, su gran estabilidad química unido a su bajo precio es el responsable de que tenga tanto interés industrial y científico. No obstante, tiene una gran desventaja, su efecto fotocatalítico solo funciona en espectro ultravioleta, este estudio pretende investigar nuevos óxidos que tengan actividad fotocatalíticas en espectro visible. Por ello, se han utilizado distintas técnicas de deposición y posterior caracterización, permitiéndonos obtener resultados y conclusiones que nos guíen hacia un material capaz de actuar en todo o parte del espectro visible.



*Figura 1 :  $\text{TiO}_2$  y mineral de rutilo*

### 2.2. Abstract

Titanium oxide is widely used in many applications and products: self-cleaning surfaces, air and water purification systems, sterilization, environmental decontamination and energy production. The photocatalytic effect of the oxide, the great chemical stability and low price has a great potential for industry and scientific research. However, it has a major disadvantage; the photocatalytic effect only works in the ultraviolet spectrum, this study focus to investigate new oxides that have photocatalytic activity in the visible spectrum. Because of this, different deposition techniques and subsequent characterization have been used, allowing us to obtain results and conclusions that will guide us to a material able to work in whole of the visible spectrum





### 3. Introducción

#### 3.1. Interés del fenómeno de la Fotocatálisis

La fotocatálisis es la aceleración de una fotoreacción en presencia de un fotocatalizador. Las reacciones químicas son inducidas a consecuencia de la absorción de fotones por parte de un fotocatalizador, habitualmente un semiconductor. Cada fotocatalizador se caracteriza por tener un *band-gap*<sup>1</sup> (Figura 2) determinado en función del cual se define la energía de los fotones que serán capaces de activar el salto energético de los electrones entre bandas, produciéndose pares de electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco son capaces de reaccionar con diferentes especies presentes en el entorno, abriendo la puerta a posibles aplicaciones, como la producción de hidrógeno mediante hidrólisis y la eliminación de bacterias, materia orgánica o contaminantes ambientales.

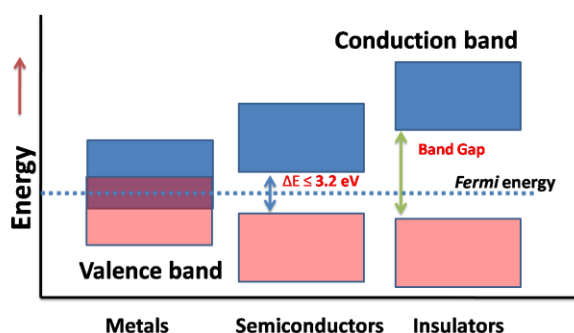


Figura 2 : Bandas de Valencia-Conducción [F1]

A causa de sus propiedades ópticas, el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los materiales que más se ha estudiado. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  presenta algunas desventajas: por un lado, solamente absorbe fotones del espectro ultravioleta (UV), y, por otro lado, la recombinación de portadores de carga se produce con relativa facilidad. La figura 3 representa el proceso de fotocatálisis del  $\text{TiO}_2$

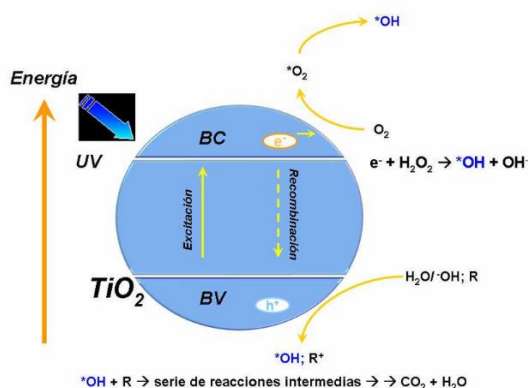


Figura 3 :Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea del  $\text{TiO}_2$  [F

<sup>1</sup> Banda Prohibida: Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción

### 3.2. Proyecto PHOTO-ACTIVE

Para solucionar estos inconvenientes, en nuestro trabajo fin de master enmarcado dentro del proyecto *PC007-008 PHOTO-ACTIVE* se investigará la posibilidad de sintetizar nuevos materiales basados en óxidos metálicos modificados con capacidad de absorber en el espectro visible y con una mayor eficiencia de producción de hidrógeno. En particular se estudiarán el óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), el óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ). La estrategia a seguir consistirá en depositar recubrimientos de estos óxidos metálicos por vía húmeda mediante la técnica *Layer-by-layer*<sup>2</sup>, esta técnica consiste en la deposición de pequeñas capas de materiales alternos cargados opuestamente con pasos de lavados intermedios por medio de inmersión. Es una técnica fácilmente automatizable y con relativo bajo coste

El proyecto Photo-Active está co-dirigido por AIN (Asociación de la Industria de Navarra) (PC007 *PHOTO-ACTIVE*) y UPNA (Universidad pública de Navarra) (PC008 *PHOTO-ACTIVE*).

AIN y la UPNA cuentan con una amplia experiencia en proyectos con temáticas relacionadas con recubrimientos decorativo-funcionales en general y materiales fotocatalíticos en particular, habiendo participado en varios proyectos apoyados por las distintas administraciones.



*Figura 4 : Centro de AIN y Universidad UPNA*

El centro tecnológico AIN presenta una importante ventaja a la hora de acometer este proyecto, ya que dispone de una importante capacidad tecnológica que le permite abarcar una amplia gama de tratamientos superficiales, incluyendo aquellos que se utilizarán en el proyecto como el PVD. Además de las capacidades en cuanto a tecnología de tratamientos, AIN también dispone de un importante laboratorio de caracterización.

En cuanto a la parte que nos ocupa, La UPNA tiene amplia experiencia en la deposición de recubrimientos, cuenta con una Unidad de recubrimiento por inmersión rotativa (*ND-R Rotatory LBL Dip Coater*), para la deposición de capas por vía húmeda, el cual puede ser empleado tanto para la deposición de recubrimientos SOL -GEL como para multicapas *Layer-by-layer*, así como con hornos y estufas necesarios para el curado y post-tratamiento de las capas. Además, por la parte mecánica se dispone de un tribómetro con posibilidad de desarrollar ensayos de tribo-corrosión.

<sup>2</sup> Explicación del proceso el apartado 6.1.1

### Objetivo del proyecto PC007-008 Photo-Active:

El objetivo del proyecto consiste en el desarrollo de nuevos recubrimientos fotocatalíticos y optimización de sus propiedades ópticas para mejorar su aplicabilidad en el campo de la energía, y más concretamente para la obtención de hidrógeno a través de hidrólisis fotocatalítica. Asimismo, se estudiará la aplicabilidad de estos recubrimientos en el campo de la eliminación de bacterias como aplicación alternativa.

En el proyecto se trabajará con distintos materiales, en concreto óxidos metálicos, depositados en forma de recubrimientos de capa fina utilizando dos tecnologías diferentes, PVD y Layer-by-layer. Los recubrimientos que se obtengan serán sometidos a tratamientos físicos (implantación iónica), para tratar de optimizar sus propiedades fotocatalíticas, por parte de AIN. La validación de la respuesta fotocatalítica incluirá dos campos de aplicación posibles: la producción de hidrógeno y la eliminación de bacterias.

Este proyecto ofrece un grado de novedad muy importante. Dentro del proyecto AIN trabajará con tecnología PVD para la deposición de las capas de óxidos metálicos y su posterior tratamiento de implantación iónica mediante inmersión en plasma (PIII), esta combinación es muy novedosa y apenas existe bibliografía en este tipo de procesos combinados en lo que a hidrólisis fotocatalítica se refiere. Además, y en comparación con otras tecnologías, el PVD permite obtener recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas (adherencia, dureza y resistencia al rayado y desgaste). El disponer de recubrimientos con buenas propiedades mecánicas aumenta su durabilidad mejorando así su aplicabilidad

La principal novedad va a ser la incorporación de óxidos metálicos alternativos al  $\text{TiO}_2$  tales como el óxido de wolframio (VI) ( $\text{WO}_3$ ), óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o el titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ). Existen multitud de estudios bibliográficos sobre el efecto fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ , pero en cambio estos otros tres óxidos están mucho menos estudiados en este ámbito.



*Figura 5 1: Óxido de Wolframio. 2: Óxido de Hierro, 3: Titanato de Estroncio*

En el proyecto se trabajará con estos materiales depositados en forma de recubrimientos de capa fina utilizando dos tecnologías diferentes: PVD-MS y SOL- GEL. Los recubrimientos que se obtengan serán sometidos a tratamientos físicos (implantación iónica), para tratar de optimizar sus propiedades fotocatalíticas. La validación de la respuesta fotocatalítica incluirá dos campos de aplicación posibles: la producción de hidrógeno y la eliminación de bacterias

La actividad principal que ocupa este trabajo fin de master será la del empleo de procesos Layer-by-layer para la incorporación de nanopartículas de distinto tamaño de partícula y geometría para investigar los parámetros en la actividad fotocatalítica en distintas probetas de vidrio y acero inoxidable.

### 3.3. Mercado Potencial y posibles aplicaciones

La superpoblación y los nuevos estándares de vida han dado lugar a un incremento del consumo de energía global, Aproximadamente el 90% de esta energía se produce a partir de combustibles fósiles, lo cual incrementa en última instancia el efecto invernadero, además de emitir otros muchos tipos de contaminantes. Como alternativa, se han desarrollado diferentes técnicas que permiten el aprovechamiento de las energías renovables: eólica, solar, geotérmica, etc.

Uno de los principales retos tecnológicos del campo de las energías renovables, consiste en el desarrollo de un sistema capaz de acumular y transportar la energía generada. El hidrógeno puede utilizarse para este propósito, su producción industrial a partir de combustibles fósiles consume ingentes cantidades de energía además de producir  $\text{CO}_2$ , es por ello que en la actualidad se trabaja en el desarrollo métodos para obtener hidrógeno por vías limpias. Existen tres estrategias que permiten obtener hidrógeno de forma medioambientalmente limpia: la vía termoquímica, la vía fotobiológica y la fotocatalítica. Esta última es la que presenta más ventajas: bajo coste, buena eficiencia de conversión, posibilidad de separación de gases ( $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ ), adaptabilidad del tamaño de reactor.

El hidrógeno obtenido mediante fotocátalisis es por lo tanto una fuente de energía renovable fácilmente acumulable y transportable. Por ello, el hidrógeno es utilizado para producir electricidad en las pilas combustibles, que pueden servir para aportar la energía necesaria para edificios o vehículos. Una pila de combustible es similar a una batería convencional, salvo por el detalle de que se le suministra combustible para hacerla funcionar. El combustible, en este caso hidrógeno, se combina con el oxígeno del aire para producir electricidad, la combustión del hidrógeno no produce gases de efecto invernadero, simplemente se obtiene vapor de agua. Es una fuente de energía en extremo limpia, ya que el único desecho resultante es agua destilada. El mercado de las pilas de combustible está en expansión debido al creciente interés por el uso de energías limpias, pero también debido a otras ventajas técnicas:

- Su alta eficiencia, del 60%: sobre todo en aquellas que funcionan a altas temperaturas y que suministran electricidad y calor.
- Son limpias, en el sentido de que no emiten  $\text{CO}_2$  a la atmósfera si sólo parten de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$
- Funcionan de forma continua siempre que el combustible esté disponible.
- No tienen partes móviles por lo que su mantenimiento es sencillo.
- No emiten ruido.
- Tamaño muy adaptable según necesidades: desde la batería de un móvil hasta una central de producción eléctrica.
- Existen pilas reversibles que pueden almacenar la energía sobrante en forma de hidrógeno (y que luego se puede usar en otras pilas de combustible).

Por todo ello, el mercado de las pilas de combustible (hidrógeno), se encuentra en constante crecimiento, La evolución de las ventas de pilas de combustible es espectacular, entre 2009 y 2013 se pasó de poco más de 500 Millones de dólares hasta más de 2.000. También está en alza la inversión en células de combustible, en número total y todavía de forma más evidente en potencia total.

Otro campo de aplicación en auge es usar el poder fotocatalizador para la descontaminación ambiental tanto de agua como de aire. La fotocatalisis en la construcción es un nuevo concepto sostenible con impacto ambiental positivo.

La aplicación de sustancias fotocatalíticas en pavimentos, fachadas, cubiertas y otros elementos urbanos no sólo tiene un efecto descontaminante probado, sino que además puede reducir significativamente los costes de mantenimiento y limpieza, ya que impiden la acumulación de suciedad en su superficie en mayor medida que las no tratadas y reducen los malos olores debido a su carácter anti-bacteriano.

En este contexto, este efecto fotocatalítico aplicado al entorno de la ciudad, a través de la utilización materiales fotocatalíticos, supondría una enorme posibilidad en la transición a una sociedad que emita menos contaminantes.

La fotocatalisis lleva años empleándose de forma habitual en otros países, como Japón, Estados Unidos, Alemania o Italia, pero en los últimos años se ha empezado a utilizar en España donde su potencial es enorme. Algunos municipios españoles, como Madrid o Barcelona, ya han sacado las primeras grandes obras de aplicación de productos fotocatalíticos, y en paralelo han puesto en marcha proyectos pioneros para comprobar el efecto descontaminante su aplicación. [28]

Gracias al proyecto PHOTO-ACTIVE, AIN y UPNA-IMEM pretenden generar conocimiento que podrá ser transferido a empresas de diversos sectores (energías renovables, recubrimientos, automoción, descontaminación ambiental).

Además, el conocimiento generado por los centros participantes en el proyecto los posicionará como socios de valor para proyectos cuyas prioridades estén enfocadas a objetivos relacionados con las energías renovables.



## 4. Estado del arte

### 4.1. Óxido de Titanio como material de referencia

El óxido de titanio es ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones y productos: como superficies autolimpiables, sistemas de purificación de aire y agua, esterilización, descontaminación medioambiental y producción de energía. El efecto fotocatalítico del óxido, su gran estabilidad química unido a su bajo precio es el responsable de que tenga tanto interés industrial y científico. En el siguiente apartado se hace un resumen de sus propiedades, características y aplicaciones.



*Figura 6 :Polvos de óxido de Titanio*

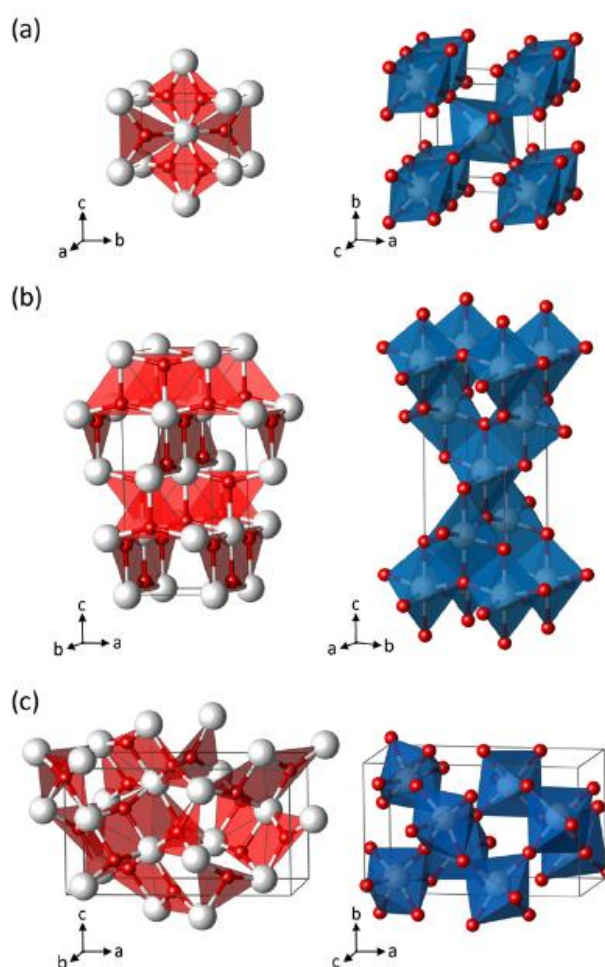
#### 4.1.1. Propiedades

El óxido de titanio (IV), de fórmula  $\text{TiO}_2$  tiene un peso molecular 79.90, es utilizado normalmente como pigmento, conocido como *Pigmento Blanco 6*. Algunos de sus nombres comerciales son: *Aeorixde*, *A-Fil Cream*, *Comet*, *Flamenco*, *Horse Head*, *Kemira*, *Tiofine*, *Titan*, *Tioxide*, *Ti-Pure*, *Titanium White* o *UV Titan*.

Es un sólido a temperatura ambiente, insoluble en agua, HCl,  $\text{HNO}_3$  o alcohol, pero soluble en ácido sulfúrico concentrado caliente, fluoruro de hidrógeno o álcalis. Funde a  $1830^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición se encuentra entre  $2500$  y  $3000^\circ\text{C}$ . Es inerte, térmicamente estable y no inflamable. Tiene un alto índice de refracción y alta reflectancia. En recubrimientos ofrece tanto máxima opacidad como blancura y brillo. Pese a que su aplicación principal es la de pigmento, actualmente está siendo objeto de investigación y desarrollo por sus buenas propiedades fotoquímicas, en ocasiones en forma de nanopartículas.

#### 4.1.2. Minerales y estructura cristalina.

En la naturaleza aparece de distintas formas minerales, con la misma fórmula, pero diferente estructura cristalina. Las más comunes son el rutilo y la anatasa, siendo esta última de menor densidad, aunque ambos minerales suelen contener impurezas similares y tienen propiedades muy parecidas. Además, también hay otra estructura menos conocida llamada brookita (*figura 7 c*), con una configuración ortorrómbica. La *figura 7* muestra las distintas estructuras cristalinas. El rutilo (*figura 7 a*) es normalmente la fuente mineral preferida en la producción de  $\text{TiO}_2$ , por su contenido de normalmente un 90-98% de dióxido de titanio, siendo el de la anatasa algo menor; 80-90%. A temperaturas mayores de  $915^\circ\text{C}$  la anatasa (*Figura 7 b*) se convierte en estructura de rutilo. En ambas estructuras cristalinas el átomo de titanio está rodeado de seis átomos de oxígeno en formación aproximadamente regular, pero con organizaciones distintas. En el rutilo la estructura está girada entre cada uno de los cristales, mientras que en la anatasa la orientación es siempre la misma. La estructura más compacta del rutilo favorece su índice de refracción. [8] A su vez la anatasa presenta mejores propiedades fotocatalíticas.



**Figura 7 :** Estructuras cristalinas del rutilo, anatasa y brookita [F3]



Además de los minerales naturales, existen minerales enriquecidos. Un ejemplo es la ilmenita enriquecida física o químicamente para aumentar su contenido en  $\text{TiO}_2$ , siendo conocida como rutilo sintético. O la escoria de titanio, residuo proveniente de la extracción del hierro de la ilmenita o depósitos de magnetita, mediante reducción con coque, alcanzando el 70-75%  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.1.3. Depósitos y explotaciones

Los grandes depósitos de mineral de dióxido de titanio suelen encontrarse asociados a rocas ígneas y arenas inconsistentes. Puede encontrarse anatasa o rutilo en sedimentos, especialmente en aquellos procedentes de zonas ricas en titanio. La ilmenita, sin embargo, suele proceder de arenas de playa, tanto en zonas existentes como fósiles. Las principales explotaciones se encuentran en Brasil, Canadá, Noruega, Rusia y Ucrania. También existen grandes depósitos en las costas de Australia, en Nueva Zelanda, Sierra Leona, Suráfrica, o la costa este de China, el norte de Sri Lanka y sur de India, o en las zonas costeras de Malasia. [8]



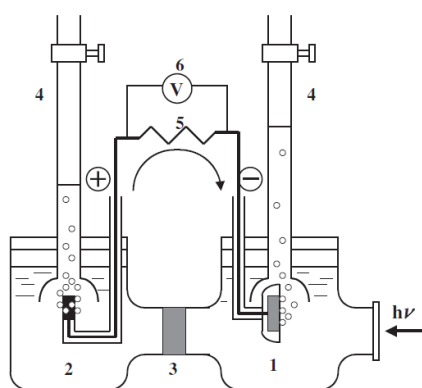
*Figura 8 : Mineral de rutilo*

#### 4.2.1 Resumen de la historia

El polvo de  $\text{TiO}_2$  se ha utilizado como blanqueador en pigmentos desde la antigüedad. Es barato, químicamente estable, aparentemente e inócuo. No tienen absorción en la región visible del espectro, por lo tanto, tienen un color blanco. Sin embargo, la estabilidad química del  $\text{TiO}_2$  se mantiene solo en la oscuridad ya que, bajo radiación con luz ultravioleta, se activa generando una serie de reacciones químicas. Tal actividad, mediante exposición a la luz solar, es conocida desde hace muchos años en la descamación de distintas pinturas antiguas, así como en la degradación de diferentes tejidos que tenían  $\text{TiO}_2$  como pigmento blanco [3]. Estudios científicos sobre dicha fotoactividad se han venido estudiando desde la primera parte del siglo XX. Por ejemplo, hubo un estudio sobre el blanqueamiento mediante radiación solar [5] en distintos colorantes de  $\text{TiO}_2$  en 1938 [4], relacionado con la producción de activos de oxígeno.

No se sabe con exactitud cuándo y quién comenzó a utilizar primero el poder fotoquímico del  $\text{TiO}_2$ , pero si podemos afirmar que el primer estudio científico documentado surgió en Japón. El estudio fue realizado por Mashio en 1956, llamado "Autooxidation by  $\text{TiO}_2$  as a photocatalyst" [3]. Dispersaron polvo de  $\text{TiO}_2$  en varios disolventes orgánicos como alcoholes e hidrocarburos y los irradiaron con UV con una lámpara de mercurio, observaron la autooxidación de solventes y formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en condiciones ambientales. En aquellos días, sin embargo, el poder fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  no atrajo demasiado la atención de los científicos y quedó en un mero experimento químico sin aplicaciones industriales aparentes. [29]

No fue hasta fines de la década de los 60, cuando Akira Fujishima comenzó a investigar la fotoelectrólisis del agua, usando un electrodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$  (rutilo). También es extremadamente estable, incluso en presencia de soluciones de electrolitos acuosos, mucho más que otros tipos de semiconductores. La posibilidad de fotoelectrólisis solar se demostró por primera vez en 1969 con el sistema que se muestra en la *Figura 9*, estuvo expuesta la luz cercana a los rayos UV, a su vez estaba conectado a un contra-electrodo de platino a través con carga eléctrica [6]

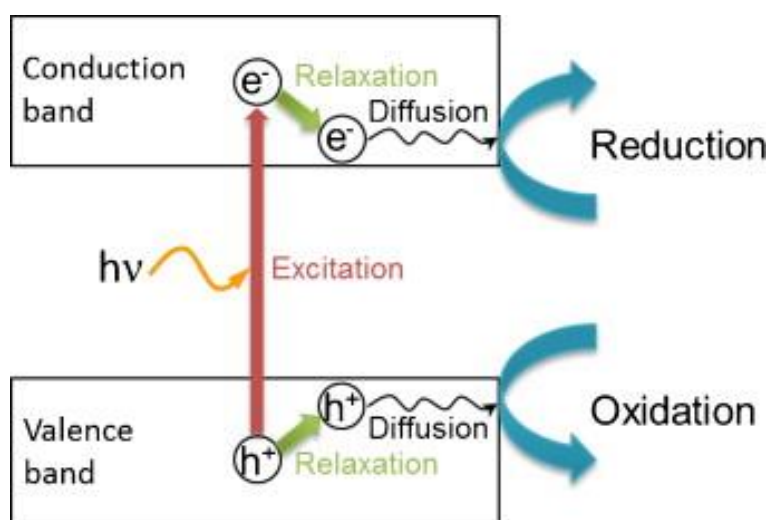


*Figura 9 : Diagrama esquemático de una fotocélula electroquímica [F4]*

Debido a la crisis del petróleo que ocurrió en estos años este informe atrajo la atención de multitud de científicos de multitud de áreas. A partir, de este año surgieron una gran cantidad de estudios relacionados con el  $\text{TiO}_2$

### 4.3.1 Fotocatálisis heterogénea de $\text{TiO}_2$

La fotocatálisis es una reacción fotoquímica. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador, la *figura 9* muestra el proceso. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores. Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [40]



*Figura 10 :Proceso fotocatalítico [F4]*

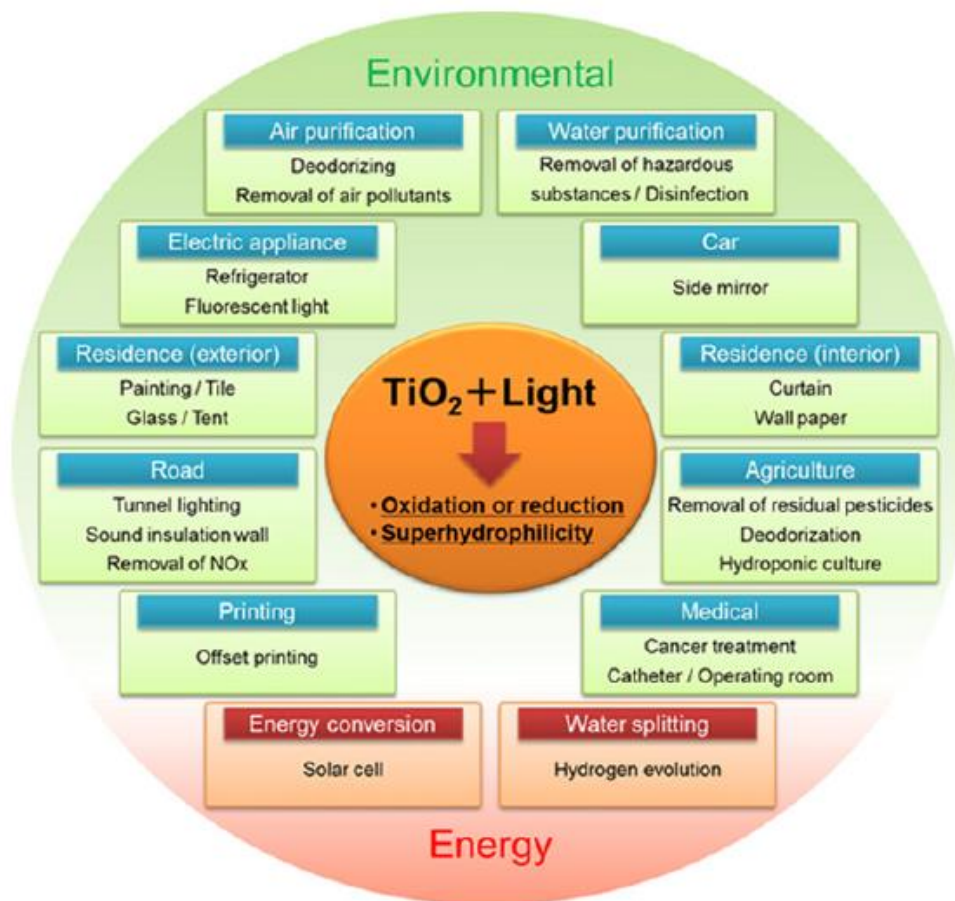
La fotocatálisis es un proceso fotoquímico que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción. Puede realizarse en diferentes medios, tales como gases, líquidos orgánicos puros o disoluciones acuosas.

Siguiendo con el avance la separación del agua estudiado por Fujishima y Honda en 1972 [10], las propiedades fotocatalíticas de ciertos materiales se han utilizado para convertir la energía solar en energía química, para oxidar o reducir materiales, incluidos el hidrógeno e hidrocarburos, y para eliminar los contaminantes y bacterias [12] en distintas superficies, aire y agua [11].

De los muchos fotocatalizadores diferentes el  $\text{TiO}_2$  ha sido el más ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido no solo por sus fuertes capacidades oxidantes, si no su capacidad de descomposición de contaminantes orgánicos [13], superhidrofilicidad [14], estabilidad química, larga durabilidad, no toxicidad, bajo coste y transparencia a la luz visible.

Además, las superficies de  $\text{TiO}_2$  se vuelven superhidrofílicas bajo radiación UV [15]. Se crean grupos de hidróxidos OH cuando  $\text{TiO}_2$  y el agua son irradiados por luz UV. Estos grupos OH son termodinámicamente menos estables y tienen alta energía superficial lo que conduce a la formación de una superficie superhidrofílica. [34]

El desarrollo de la fotocatalisis ha sido un foco atención en los últimos años ya que se utiliza en variedad de productos en una amplia gama de áreas de investigación, incluyendo, campos como el medio ambiente y la energía<sup>3</sup>. La *figura 11* hace un resumen esquemático de las distintas aplicaciones.



*Figura 11* :Aplicaciones del TiO<sub>2</sub> [F4]

<sup>3</sup> Información ampliada en el apartado 4.4 [9]

### 4.3.2. Factores que influyen en la fotocatalisis

#### 4.3.1.1 Fase Cristalina

Se considera que la anatasa es la fase más activa fotocatalíticamente, aunque también se han realizado multitud de estudios sobre la fase rutilo. El rutilo fue la primera fase cristalina que se estudió en detalle, y gran parte del trabajo experimental y teórico sobre la fotocatalisis fue con  $\text{TiO}_2$  rutilo. El rutilo, con una banda de 3.0 eV (418 nm), parece ser un fotocatalizador más ideal que la anatasa (3.2 eV, 387 nm), pero se ha demostrado que es un fotocatalizador menos activo. Se piensa que el rutilo es un fotocatalizador menos activo debido al empaquetamiento más apretado en las estructuras cristalinas, teniendo menos defectos para atrapar electrones fotoexcitados, lo que reduce la recombinación de portadores de carga. Como resultado de esto, la gran mayoría de las investigaciones recientes sobre fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  se han realizado en la fase anatasa. [32]. Además, se ha demostrado que una mezcla de anatasa y rutilo tiene mayor actividad fotocatalítica que cualquiera de las dos fases por separado. Degussa P25 es un catalizador comercial popular que contiene 80% de anatasa y 20% de rutilo. Se cree que la actividad fotocatalítica mejorada de Degussa P25 se debe a la capacidad de los electrones excitados generados en las partículas de anatasa de transferirse a las partículas de rutilo, minimizando así la recombinación de carga. [32]

#### 4.3.1.2 Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  tiene un efecto significativo sobre la actividad fotocatalítica. El área de superficie del catalizador afecta el número de moléculas que pueden adsorberse a la superficie del fotocatalizador. Se ha demostrado que el  $\text{TiO}_2$  de tamaño nanométrico (20-40 nm) es el más efectivo (ya que tiene más área de absorción), aunque hay también, algunos catalizadores de tamaño micrométrico que son bastante activos. Además de variar el tamaño de las nanopartículas, se han utilizado diferentes formas, tales como nanocubos o filamentos. [32]

#### 4.3.1.3 pH

El punto isoeléctrico para el  $\text{TiO}_2$  en el agua es aproximadamente  $\text{pH} = 6,628$ , y por lo tanto se espera una superficie cargada positiva a un pH más bajo y una superficie cargada negativamente por encima de este pH. [32]

#### 4.3.1.4 Concentración

La tasa de degradación está relacionada linealmente con la cantidad de  $\text{TiO}_2$ , y se estabiliza hasta un valor constante, aunque en algunos casos la tasa puede disminuir cuando hay demasiada concentración. Las velocidades aumentan con la cantidad de  $\text{TiO}_2$  porque hay más sitios activos disponibles para la catálisis, aunque cuando hay demasiada concentración, puede ocurrir una aglomeración de partículas, lo que reduce la disponibilidad de los sitios de reacción. Las tasas también pueden disminuir debido al aumento de la opacidad de la solución y la dispersión de la luz. La concentración de otros elementos como el  $\text{O}_2$  también afecta a la actividad fotocatalítica de la disolución. Ya que este actúa como trampa para los electrones fotogenerados. [32]

#### 4.3.1.5 Temperatura

Por regla general, las reacciones fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  no son sensibles a la temperatura. [32]

## 4.4 Aplicaciones

Existen dos grandes campos de aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  dada su capacidad fotocatalíticas: El sector de generación de energía limpia y el de aplicaciones ambientales.

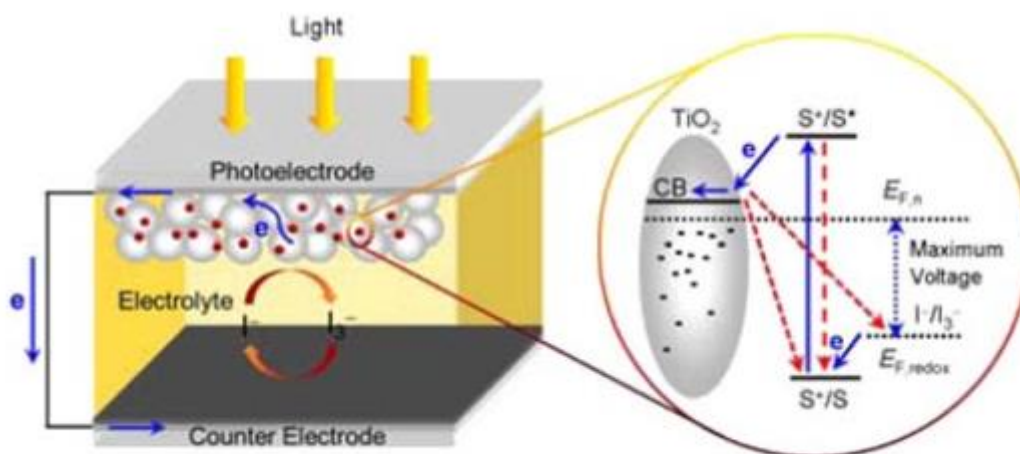
### 4.4.1 Generación fotovoltaica

#### 4.4.1.1 Introducción:

Una aplicación importante de los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  en el sector fotovoltaico es la *Celda solar Graetzel* también conocida como *Célula solar sensibilizada por colorante* (DSCs). Las células solares fotoelectroquímicas basadas en óxidos metálicos dopados fueron estudiadas inicialmente por Gerischer. [16]

En 1991, O'Regan y Grätzel [17] hicieron el primer avance aprovechando la gran superficie de una película de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa, en la actualidad, la eficiencia de conversión (PCE) es de hasta el 12.3%, se ha logrado utilizando un electrolito a base de cobalto líquido. [18]

En el corazón del dispositivo está la capa mesoporosa de óxido de metal compuesta por una red de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que se han sinterizado juntas para establecer la conducción electrónica. Se ha demostrado que esta arquitectura de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso proporciona una mejora de 100 veces el área de actuación en comparación con una película plana, proporcionando así un área de superficie más accesible para adsorción. Una representación esquemática de la DSC se muestra en la *Figura 12*.



*Figura 12 : Representación del DSC*

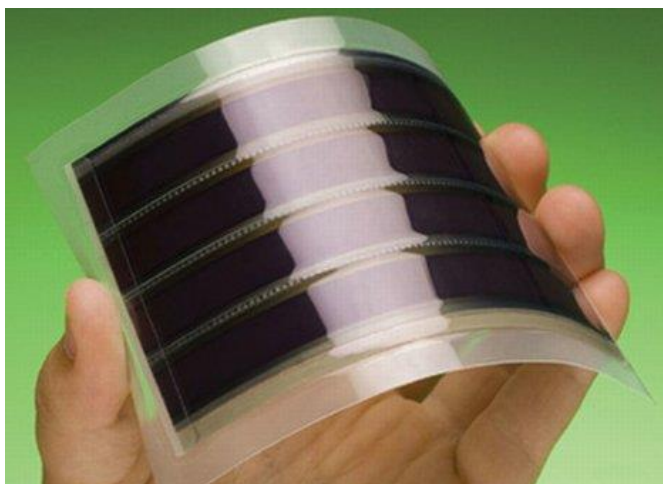
#### 4.4.1.2 Diseño y proceso

En el caso del diseño original la celda contenía tres partes primarias. En la parte superior de la placa hay un ánodo transparente hecho con flúor dopado de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2\text{-F}$ ), en la parte trasera de la placa se encuentra una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  la cual conforma una estructura altamente porosa que cubre una gran área superficial. El  $\text{TiO}_2$  es capaz de absorber una fracción de los fotones emitidos por el sol, aquellos con una longitud de onda perteneciente a la UV.

Posteriormente se sumergen en un colorante fotosensible (originalmente rutenio-polipiridina) y un solvente. Después de un tiempo una parte del colorante se queda enlazado covalentemente a la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Otra placa se cubre con un electrolito encima de una capa conductora, típicamente un metal de platino (el cual funciona como catalizador). Ambos electrodos se sellan para prevenir fugas del electrolito. De esta manera el  $\text{TiO}_2$  es capaz de transformar la energía UV en energía eléctrica. El dióxido de titanio se ha convertido como el semiconductor por excelencia en esta área. Este compuesto tiene muchas ventajas para sensibilizar fotoquímicamente y fotoelectroquímicamente. [24]

#### 4.4.1.3 Ventajas y desventajas

Otras tecnologías de recubrimientos tienen de un 5% a un 13% de eficiencia, mientras que los paneles solares de silicio tradicionales operan entre 14% y 17%. Esto convierte a las celdas solares Grätzel en una gran opción para remplazar las tecnologías existentes en aplicaciones donde no se requiera una gran cantidad de absorción de energía y se pueda aprovechar su flexibilidad y bajo peso. Como en paneles solares en ventanas o techos. Además, las celdas de silicio tradicionales requieren una protección de elementos en el ambiente y de incrementos de temperatura, típicamente se encapsulan dentro de una caja de cristal, con un metal en la parte inferior capaz de soportar la celda y reducir la temperatura dentro de ella. Las celdas Grätzel solo se construyen con una capa delgada de plástico conductor en la parte frontal, permitiéndoles radiar el calor mucho más fácil y operar de esa manera a temperaturas donde no estén expuestas a sufrir daños. [19]



**Figura 13** :Célula de celdas Grätzel



No obstante, esta tecnología también tiene una serie de inconvenientes. La mayor desventaja de estas celdas es el uso del electrolito líquido el cual tiene problemas de estabilidad con respecto a cambios de temperatura. A temperaturas muy bajas el electrolito puede congelarse de manera que los electrones no se puedan mover a las bandas de conducción, teniendo menor eficiencia y pueden tener un daño físico en la celda permanentemente. A temperatura alta el líquido se expande, lo que vuelve difícil sellar los paneles de manera correcta. Otro inconveniente es que la solución electrolítica contiene compuestos orgánicos volátiles, solventes que deben ser sellados cuidadosamente ya que son peligrosos para el ser humano y el medio ambiente. Actualmente se ha intentado remplazar el electrolito líquido por algún cristal o sales fundidas solidificadas, pero estos sufren de degradación además de que no son flexibles. [25]

#### 4.4.2. Producción de hidrógeno

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes de la tierra, aunque en su estado natural solo se encuentra formando enlaces con hidrocarburos y  $H_2O$ . Por esta razón, para obtenerlo en forma de  $H_2$  es necesario utilizar otras fuentes de energía. De aquí que no sea considerado como una fuente energética directa sino como un vector energético (forma, en este caso química, que se puede utilizar para almacenar o transportar energía). [23]

El gran interés en este material se debe a que, a diferencia de otros tipos de combustible, la combustión de hidrógeno destaca por ser inocua para el medio ambiente, pues sólo se genera agua y algunos óxidos nitrosos. [21]

Además, presenta el más alto contenido de energía por unidad de masa que cualquier combustible. Por ejemplo, un kilogramo de hidrógeno podría liberar casi el triple de energía que un kilogramo de gasolina o gas natural.

Actualmente, existen diferentes fuentes y rutas para obtener hidrógeno, como por procesos fotoquímicos, mediante electrolisis o termólisis. La mayor producción de hidrógeno se realiza mediante el reformado con vapor de agua partir de hidrocarburos, especialmente metano. [22]

Aunque ésta técnica es de bajo coste, sigue teniendo dos inconvenientes. Por una parte, comporta la producción de  $CO_2$  y, por otra parte, no ofrece una alternativa a la dependencia de los combustibles fósiles. [23] En nuestro estudio nos vamos a centrar en la técnica de fotocatalisis heterogénea.

La generación de hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua fue descubierto en el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron la obtención fotoelectroquímica de hidrógeno a partir del agua, usando un cátodo de Pt y un ánodo de  $TiO_2$  [31] como ya se ha comentado en el apartado anterior.

Este tipo de reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en ausencia de oxígeno. Comúnmente, es considerada como una fotosíntesis artificial pues al igual que la fotosíntesis que realizan las plantas verdes, la energía luminosa es convertida en energía química.



#### 4.4.3 Aplicaciones Ambientales

Los radicales producidos durante la fotocatálisis, son de interés en aplicaciones de descontaminación ambiental puesto que son capaces de oxidar la materia orgánica a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . De esta forma, se posibilita degradar sustancias tóxicas bioresistentes en aguas residuales, en emisiones gaseosas y suelos contaminados [37] [35].

##### 4.4.3.1 Descontaminación de agua

La producción de radicales por medio del proceso fotocatalítico permite la degradación de contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Aniones de elementos como S, N, P, C, As son oxidados a su máximo y no dañino estado de oxidación [38]. Metales pesados como Pb, Cr, Ag, Cu, Ni, Zn, entre otros pueden ser eliminados de efluentes industriales por foto reducción como cristales pequeños depositados en un fotocatalizador [39] [35].

Por otro lado, los contaminantes orgánicos constituyen el campo principal de aplicación para la descontaminación fotocatalítica. Una amplia gama de compuestos orgánicos ha sido degradada fotocatalíticamente: fenoles y derivados herbicidas y pesticidas fungicidas [36] [35].

##### 4.4.3.2 Descontaminaciones del aire

La fotocatálisis no se restringe a aplicaciones en agua, sino que también es apreciable en reacciones en gases. De esta manera, los compuestos orgánicos volátiles pueden ser mineralizados mediante reacciones fotocatalíticas; este proceso requiere la presencia de cierta cantidad de humedad en la superficie del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ). Es posible la eliminación de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ; así como la prevención de emisiones de  $\text{SO}_x$  al ambiente a través de la oxidación fotocatalítica. La implementación industrial de estos procesos fotocatalíticos orientados a la descontaminación ambiental debe considerar la necesidad de usar radiación solar junto con el diseño de fotoreactores que favorezca el contacto de la radiación con la superficie del fotocatalizador, de tal manera que se asegure la mayor eficiencia para la reacción fotocatalítica.

Aspectos como la regeneración y recuperación del fotocatalizador deben aún ser tratados y mejorados puesto que, durante la reacción fotocatalítica, la superficie del fotocatalizador puede saturarse con subproductos de la degradación, lo cual reduce el área superficial activa y puede afectar el desempeño del proceso a largo plazo. [35].

## 4.5. Modificaciones del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es considerado como el catalizador idóneo para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, ya que es un semiconductor de banda ancha, barato y estable frente a la corrosión fotoquímica y química, siendo además inocuo para el medio ambiente, de hecho, es usado en cremas solares. Sin embargo, con vistas a una aplicación industrial de generación de hidrógeno con irradiación solar, este material presenta una gran desventaja: su rango de absorción se encuentra en la región del ultravioleta cercano (UVA). Puesto que el ultravioleta solo equivale al ~5% del espectro solar electromagnético es necesario modificar su estructura para promover su absorción hacia la región visible, y así tener un mayor aprovechamiento del espectro solar. Esto puede lograrse por medio del dopaje con metales e impurezas no metálicas o por medio del acoplamiento con semiconductores y de la sensibilización con colorantes orgánicos. [23]

### 4.5.1. Dopaje con Cationes

El dopaje con cationes crea niveles energéticos dentro del ancho de banda del  $\text{TiO}_2$ . Estas impurezas actúan como centros de absorción del espectro visible pero no siempre se mejora la actividad fotocatalítica. Por esta razón, es necesario optimizar la concentración del dopante y su distribución. Los iones metálicos más usados en el dopaje son principalmente metales de transición (V, Cr, Fe, Co, In y Mo) y algunos metales lantánidos (La, Ce, Sm) [28]

### 4.5.2. Dopaje con Aniones

Este dopaje también ha mostrado resultados positivos en la mejora del  $\text{TiO}_2$  a la región visible. Los aniones (N, C, S, F y B) se utilizan para sustituir los átomos de oxígeno de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . El dopaje, tanto con cationes o aniones, se puede llevar a cabo mediante métodos de deposición por vía húmeda, tratamientos a altas temperaturas, y técnicas de implantación de iones. [29]

### 4.5.3 Acoplamiento de semiconductores

Por otra parte, el acoplamiento del  $\text{TiO}_2$  con semiconductores permite la activación del sistema fotocatalítico con luz visible. Es decir, cuando el semiconductor es irradiado con luz visible, los electrones fotogenerados son transferidos al  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  sólo actúa como un catalizador que permite incrementar la separación de las cargas. Los semiconductores más usados para esta configuración son los sulfuros, como el CdS. [30]

### 4.5.4 Colorantes orgánicos

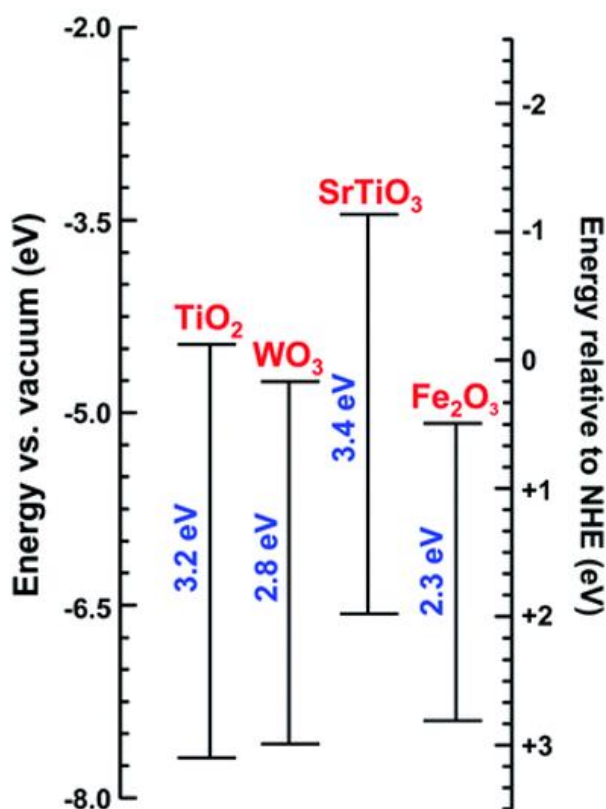
Los colorantes orgánicos usados para la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  en el visible cumplen la misma función que los semiconductores. Una vez irradiado el colorante, los electrones generados son transferidos al  $\text{TiO}_2$  mientras que los huecos formados en el colorante son reducidos por un agente de sacrificio para regenerar el colorante y de esta forma mantener la reacción total. [23]

## 4.6 Materiales alternativos

En general los materiales fotocatalíticos suelen estar limitados a la hora de combinar las propiedades de absorción de luz visible y disponer de un potencial suficientemente elevado como para activar la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  (preferentemente en fase anatasa) presenta un potencial óptimo, sin embargo, como se ha mencionado anteriormente su activación se produce mediante luz ultravioleta.

Para lograr solventar esta limitación, existen otros óxidos que si tienen cierta absorción en el espectro visible. En estos óxidos se puede modificar su estructura cristalina para generar estados energéticos intermedios que favorezcan la reacción fotocatalítica, aumentando el rango de la energía de los fotones absorbidos.

La *figura 14* muestra las bandas de energía de los diferentes óxidos semiconductores estudiados:



*Figura 14 : Bandas de energía de semiconductores [F5]*

A continuación, describimos algunas de las propiedades de los materiales para su utilización como fotocatalizador en el proyecto:

#### 4.6.1 Óxido de tungsteno (IV) ( $\text{WO}_3$ )

En combinación con oxígeno, el tungsteno forma preferentemente  $\text{WO}_3$ . El óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) es un material semiconductor, con el intervalo de banda de energía  $\sim 2.7\text{-}2.8\text{ eV}$ . El material  $\text{WO}_3$  se ha utilizado para la inactivación de virus [31], los dispositivos de conversión de energía y de foto-catalizador para la degradación de contaminantes nocivos [33]. Gracias a sus óptimas propiedades fotocatalíticas, absorbe en UV y también en parte del espectro visible, el óxido de tungsteno puede ser utilizado en la producción de  $\text{H}_2$ , mediante hidrólisis. Además, es posible Sintetizar capas de Óxido de tungsteno mediante diferentes técnicas Como el SOL-GEL, *Magnetron Sputtering* o métodos electroquímicos. Cabe destacar que se ha demostrado que es posible modificar la estructura de bandas basadas en el  $\text{WO}_3$  y mejorar sus propiedades ópticas mediante la incorporación de vacantes de oxígeno. Otros estudios han demostrado que el óxido de tungsteno puede combinarse con otros óxidos metálicos, se ha observado que la estructura de bandas resultante favorece la transferencia de electrones, además de mejorar la absorbancia de la luz incidente. Además, otros estudios afirman que utilizando nanopórtulas en forma de nanocubos y dopándolo cantidades de Platino (Pt), como catalizador mejora sustancialmente su actividad fotocatalítica [31] [32]



Figura 15 : Óxido de Tungsteno

#### 4.6.2 Óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

El óxido de hierro (III), hematita en mineralogía, es otro de los óxidos metálicos que destaca por sus propiedades fotocatalíticas. Con un band-gap de  $2.1\text{-}2.3\text{ eV}$  al igual que el  $\text{WO}_3$  es capaz de absorber en el espectro visible. El Óxido de hierro (III) es barato, tiene buena resistencia a corrosión y no es tóxico. El problema es que el óxido de hierro presenta una elevada tendencia a la recombinación de pares electrón-hueco. Esta limitación puede solventarse mediante la modificación de la estructura del óxido de hierro, bien mediante la síntesis de óxidos compuestos como el  $\text{FeNiOx}$  o bien mediante la combinación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con otros óxidos metálicos como el  $\text{WO}_3$ .

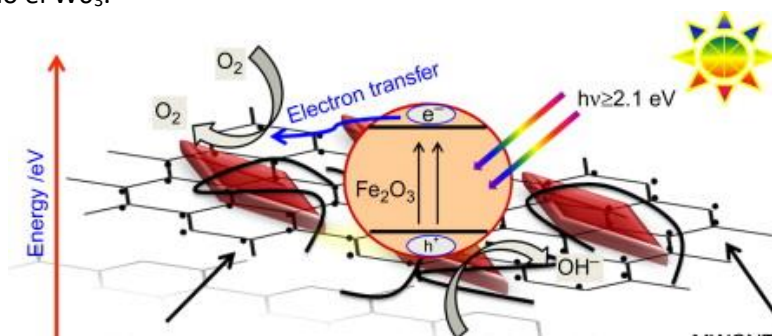
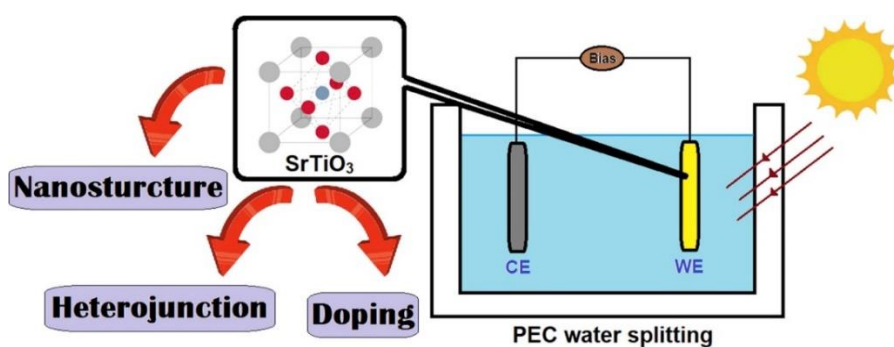


Figura 16 : Reacción Fotocatalítica del Óxido de hierro (III) [F6]

#### 4.6.3 Titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>)

El titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>), también conocido como STO, presenta un band-gap de 3.2-3.4 eV, por lo que es posible utilizarlo como fotocatalizador en la producción de hidrógeno. Diversos estudios indican que la implantación iónica de elementos ligeros, entre ellos el nitrógeno, permite mejorar la respuesta fotocatalítica del STO [7].

Estudios recientes han descubierto características únicas de la fotocátalisis con este material, las cuales dependen fundamentalmente de las propiedades y morfología de la superficie de las nanopartículas, así de como la cantidad óptima de dopantes. Sobre todo, en los ámbitos de la generación de Hidrógeno tal y como muestra la *figura 17* describiendo el proceso PEC (*photoelectrochemical water splitting*) y los factores influyentes.



**Figura 17** :Parámetros de mejora en la actividad fotocatalítica del SrTiO<sub>3</sub> para generación de hidrógeno (PEC) [F7]



## 5. Objetivos

El objetivo principal del proyecto consiste en el estudio y desarrollo de recubrimientos fotocatalíticos basados en óxidos metálicos con actividad fotocatalítica y su posterior caracterización, con el fin de mejorar su aplicabilidad en el campo de la energía y el medio ambiente. Buscando una mejora en la actividad fotocatalítica en el espectro visible.

Los objetivos específicos de la tesis se detallan a continuación:

- Estudio el fenómeno de la fotocatálisis, el  $\text{TiO}_2$  como material de referencia y sus aplicaciones mediante una revisión bibliográfica.
- Preparación los recubrimientos mediante la técnica de Layer-by-Layer en muestras con distintos sustratos, distintos óxidos y óxidos combinados. Utilizando como recubrimientos:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Caracterización de las muestras mediante perfilometría interferométrica, XRF, XRD, ángulo de contacto y ensayo de degradación de colorantes.





## 6. Metodología

### 6.1 Deposición de los recubrimientos

Para la realización experimental del trabajo se ha dividido en dos partes:

Por un lado, la actividad de deposición de los recubrimientos:

Esta actividad consistirá en depositar recubrimientos de óxidos metálicos ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_2$ ) mediante la tecnología de Layer-by Layer, la cual explicaremos a continuación. Para ello, habrá que valorar múltiples parámetros: como el tiempo de inmersión en la disolución precursora del óxido, así como la velocidad de extracción para obtener recubrimientos con un espesor deseado.

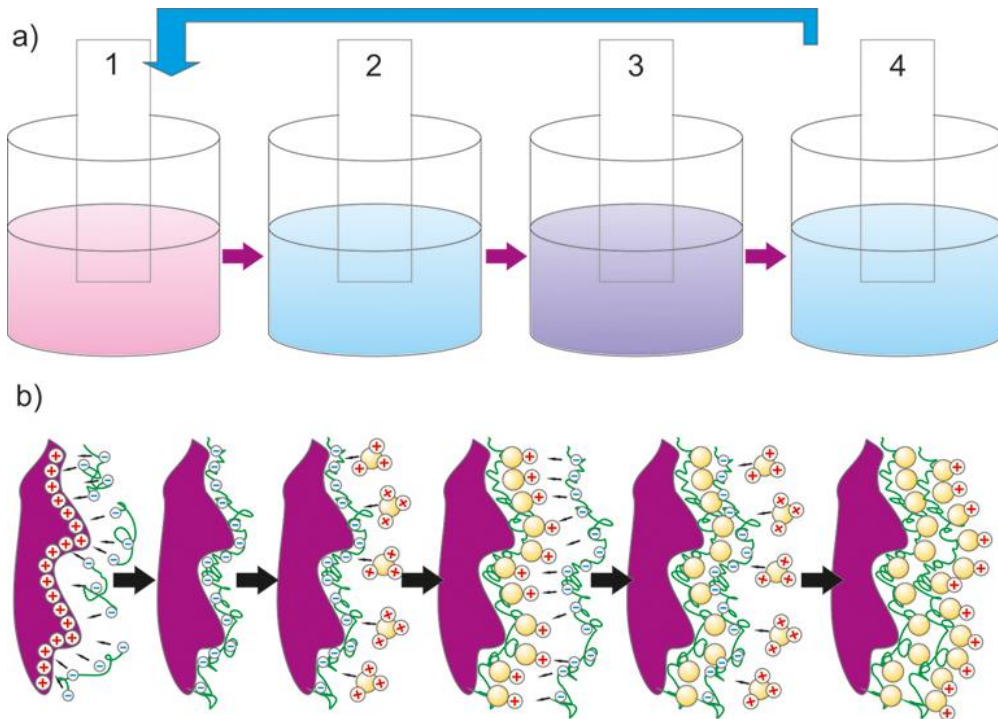
#### 6.1.1 Técnica Layer-By-Layer:

La técnica de fabricación de Layer-by-Layer (LbL) (Capa por Capa) es una de las formas más innovadoras y relativamente sencilla y automatizar la deposición de películas delgadas multicapa y recubrimientos con composición, grosor y arquitectura controlados con precisión a escala nanométrica. [41]

El proceso de acumulación de capas mediante la técnica LbL, se debe fundamentalmente a la fuerza electrostática entre varios materiales de carga opuesta, consta de cuatro pasos: [42]  
*Figura 18*

1. Inmersión de un sustrato sólido, limpio y cargado positivamente en la solución de un polielectrolito aniónico. La fuerza electrostática, en conjunto con la adsorción, construye la primera capa de la futura multicapa.
2. Eliminación del polielectrolito adsorbido en exceso y débil de la superficie, esto se realiza mediante el lavado del sustrato con agua desionizada.
3. La estructura de bicapa se logra sumergiendo el sustrato en una solución de polielectrolito catiónico. Este paso restaura la carga de la superficie original.
4. Un último lavado elimina el exceso de polielectrolito catiónico.

La siguiente *figura 18* representa un esquema del proceso descrito:



**Figura 18 :** Representación del proceso de Layer by Layer [F8]

a) Proceso esquemático de los distintos pasos con los vasos de precipitados y las muestras.  
b) Representación esquemática de la adhesión de las distintas nanocapas

Mediante la repetición de estos ciclos [43], se puede lograr un número deseado de capas en planos tanto lisos como curvos, pudiéndose controlar el espesor fácilmente. En general, para crear una diferencia en las cargas de la superficie, utilizando el procedimiento LbL, se emplean varios polielectrolitos.

Los polielectrolitos cargados positivamente que se aplican principalmente son: poli (hidrocloruro de alilamina) (**PAH**), polietilenimina (PEI) o poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA) y los polielectrolitos cargados negativamente son: poli(vinil sulfato) (PVS), poli (ácido acrílico). ) (PAA), o poli(3,4-etilendioxitiofeno) -poli (estireno sulfonato) (**PSS**). **En nuestro estudio utilizaremos PAH para los polielectrolitos positivos y PSS para los negativos.**

También se debe mencionar que el método LbL amplía las posibilidades de obtener películas orgánicas / inorgánicas con una alta precisión simplemente cambiando el número de bicapas, la concentración y el pH de la solución. El área de aplicación de nanosistemas obtenido mediante LbL es muy amplia. Incluye la fabricación de capas con propiedades fotocatalíticas, como es nuestro caso y también magnéticas, fluorescentes, catalíticas o electrónicas.

Para la aplicación de nanocapas de óxidos metálicos, estos deben ser disueltos en una disolución de agua ultrapura con los distintos polielectrolitos en una concentración óptima para la generación de nanocapas.

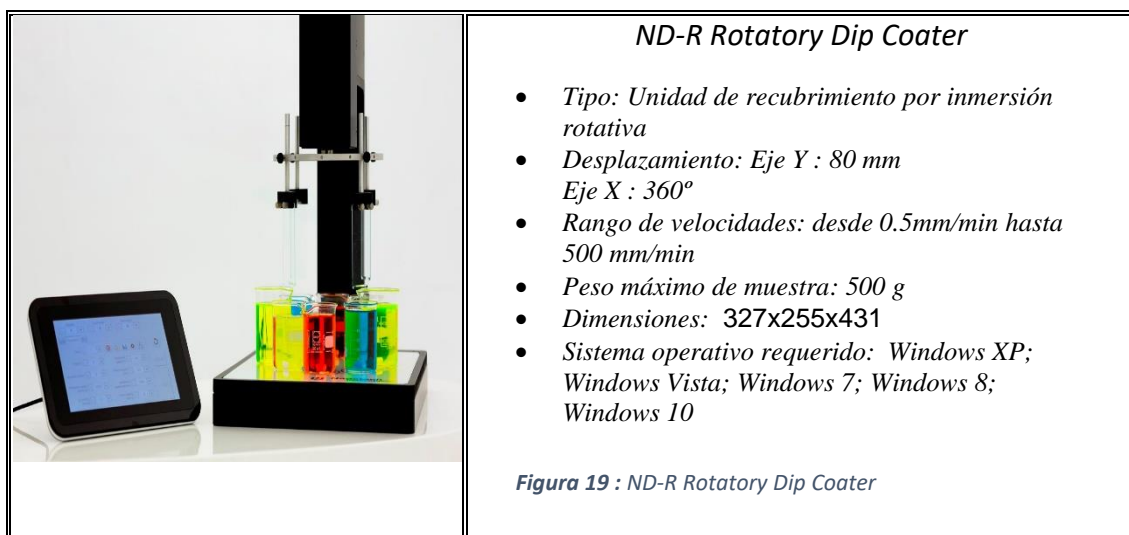
### 6.1.2 Equipos utilizados:

#### *ND-R Rotatory Dip Coater*

Para la deposición de recubrimientos se ha utilizado el equipo *ND-R Rotatory Dip Coater* de Nadetech.

El ND-R Rotatory Dip Coater es un sistema de 2-ejes programable. Un eje de movimiento vertical y otro para la rotación en el plano horizontal. Tiene una alta versatilidad para deposiciones multipasos, las cuales requieren inmersiones consecutivas en vasos con diferentes disoluciones.

Dependiendo del volumen o tamaño de los vasos empleados para la deposición, pueden definirse desde ciclos de 4-pasos. Se han utilizado en todo momento 4 vasos de 250 ml. Estos ciclos pueden repetirse tantas como se quiera.



El ND-R Rotatory Dip Coater es controlado por un software basado en Windows, que permite programar diferentes secuencias ajustando los parámetros de cada inmersión (velocidad de inmersión, velocidad de elevación, posición inicial del sustrato, tiempo de inmersión, tiempo de secado) así como los parámetros de la secuencia tales como el número y posición de los pasos de inmersión en un ciclo de deposición, el número de ciclos y muchos otros.

## 6.2 Técnicas de Caracterización empleadas

Por otro lado, después de realizar los recubrimientos se caracterizarán.

A continuación, se describen las técnicas de caracterización y equipos utilizados para analizar las muestras objeto de estudio.

### 6.2.1 Rugosidad Superficial:

La topografía de un material es un parámetro que puede afectar a las propiedades fotocatalíticas de un material, por lo que su estudio resulta de especial importancia en el presente proyecto. La rugosidad superficial se medirá mediante perfilometría interferométrica.

#### Equipo (WYKO Rough Surface Tester 500 TM))

El *WYKO Rough Surface Tester 500 TM* es un dispositivo que hace uso de la interferencia de luz para levantar perfiles de una muestra sin tocarla, de modo que, uniendo todos los perfiles obtenidos durante un barrido de una superficie, permite representar la misma en 3D con gran precisión. A partir de la imagen tridimensional se puede extraer fácilmente información sobre el estado superficial y cuantificarlo por medio de parámetros como la rugosidad o la ondulación. También es útil a la hora de dimensionar características presentes en la superficie, como puede ser el caso de una huella de desgaste tras un ensayo de tribología.



**Figura 20 :** Interferómetro WYKO de AIN

#### ***Perfílmetro Interferométrico WYCO RST 500 TM***

- *Tipo: Microscopio interferométrico con técnicas VSI y PSI*
- *Rugosidad: Cálculo de hasta 900 parámetros diferentes de rugosidad, ondulación, y otros aspectos de la topografía superficial*
- *Rango de medición vertical: desde 0.1 nm hasta 500 nm*
- *Resolución vertical: 3 nm en VSI y 3 Å en PSI con respecto a Rq*
- *Objetivos: 2,5x, 10x y 50x*
- *Trabajo: Programa específico para el cálculo del volumen perdido en ensayos de desgaste.*

## 6.2.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF en sus siglas en inglés) es una técnica de análisis químico rápida, muy versátil y no destructiva, salvo cuando por la geometría de la muestra, tamaño o poca penetración del haz de rayos X se necesite cortar y/o pulir. Es un tipo de análisis que no requiere de vacío para obtener resultados, con lo cual se puede analizar todo tipo de sólidos, líquidos y/o polvos sin apenas preparación previa al ensayo. Aparte de la identificación elemental en superficie, con ayuda del software del equipo y teniendo en cuenta los procesos que la muestra haya podido sufrir antes del ensayo (oxidación, carburación, nitruración...), se puede obtener una cuantificación bastante realista de la presencia de los diversos elementos sobre la superficie. De forma similar, en el caso de recubrimientos, se pueden obtener estimaciones precisas sobre el espesor de los mismos.

El fundamento de la técnica XRF es el siguiente: un haz de rayos X monocromático se hace incidir sobre una muestra e interacciona con los elementos que se encuentran en la superficie y, como consecuencia de la interacción, se liberan fotones de rayos X de energía bien conocida y propia para cada elemento, que constituye su “huella dactilar” y sirve para identificarlos. La fluorescencia de Rayos x posee la única limitación de que es efectiva para elementos en el rango entre Z=13 (Aluminio) y el Z=92 (Uranio).



**Figura 21** :Equipo de análisis XRF  
FISCHERSCOPE X-RAY XDAL FD de AIN

### ***XRF FISCHERSCOPE X-RAY XDAL FD***

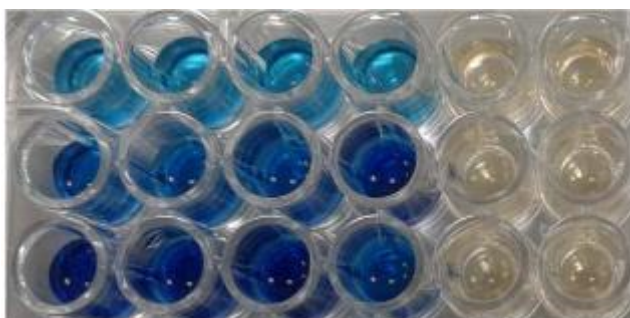
- *Espesores y composición química de recubrimientos.*
- *Análisis desde el aluminio (Z=13) hasta el Uranio (Z=92)*
- *Técnica no destructiva.*
- *Diámetro de la sonda de análisis  $\varnothing=0.18\text{ mm}$*
- *Posicionamiento preciso y automático en X-Y (resolución 0.01 mm)*
- *Programable para varios ensayos.*
- *Aplicaciones:*
  - ✓ *Análisis metalográficos.*
  - ✓ *Espesores de capa de recubrimientos PVD, CVD y composición química.*

### 6.2.3 Actividad fotocatalítica

Ensayo de degradación de colorantes (azul de metileno): el ensayo está basado en los protocolos definidos en la norma ISO 10678 (*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous médium by degradation of methylene blue*), consiste en monitorizar la disminución de la concentración de un colorante, mediante la medición indirecta de la reducción del color de una disolución de concentración conocida en contacto con una superficie iluminada.

El procedimiento de ensayo es muy similar el establecido por la norma y consta de tres fases que a continuación describimos:

- Fase de acondicionamiento: El acondicionamiento requiere la preparación de una disolución de azul de metileno que se mantiene en contacto con la muestra y sin ningún tipo de iluminación durante al menos 12 horas. La concentración de esta muestra es mayor (el doble) en comparación con la disolución que se utilizará posteriormente en la fase de ensayo. Mediante espectrofotometría se comprueba que el máximo de absorción de esta disolución (la señal será proporcional a su concentración) no varía tras el periodo de acondicionamiento.
- Fase de ensayo: El ensayo realizado ha consistido en iluminar la superficie de las muestras que está en contacto con la disolución de azul de metileno durante dos horas y media. Cada 20 minutos se extraen muestras (3 ml) de la disolución para controlar su color, para ello las muestras extraídas se colocan en cubetas y se procede a su medición mediante espectrofotometría.
- Análisis de los resultados: Cada una de las medidas de espectrofotometría da lugar a un máximo de absorbancia (A %) que aparece en torno a  $\lambda$ : 660nm. La intensidad de este máximo es proporcional a la concentración del colorante, por ello el estudio de la variación del máximo de absorbancia nos permite conocer en qué medida se ha reducido la concentración total de azul de metileno. Estos valores se miden mediante espectrofotometría UV-VIS, en el equipo que se describe a continuación.



**Figura 22 :** Distintas muestras con distintas concentraciones de azul de metileno

#### 6.2.4 Propiedades ópticas

El análisis espectrofotométrico permitirá determinar el rango de energías absorbidas por cada una de las muestras obtenidas en el proyecto.

La espectrofotometría UV-Vis-NIR es una técnica ampliamente utilizada en muy diversos sectores industriales gracias a su versatilidad y facilidad de uso.

Esta técnica explota la absorción/transmisión/reflexión de la radiación electromagnética en el rango ultravioleta cercano (~175-400 nm), el visible (~400-800 nm) y el infrarrojo cercano (~800-3300 nm).



**Figura 23 :** Espectrofotómetro UV-VIS-NIR de AIN.

##### ***Espectrofotómetro UV-Vis-NIR***

- *Espectrofotómetro de altas prestaciones desde el IR cercano (3300nm) al UV (185 nm).*
- *Doble monocromador y dos compartimentos de muestra.*
- *Resolución UV/Vis <0.05nm*
- *Resolución NIR<0.2nm*
- *Esfera integradora de 150 mm para medidas de reflectancia total hemisférica, reflectancia difusa y transmitancia difusa.*
- *Módulo URA (Reflectancia Especular Absoluta con ángulo variable entre 8 °y 70 °).*

Además del modo de trabajo estándar, en la que la luz pasa al detector de manera directa después de interactuar con las muestras, existe un dispositivo que se usa de manera específica con muestras que son susceptibles de desviar el haz de luz por razones varias: refracción, difusión, superficie convexa o cóncava, etc. Este accesorio, denominado Esfera Integradora, recoge toda la luz desviada y la conduce hacia el detector correspondiente, de manera que la pérdida de información sea mínima.

La esfera integradora de 150 mm permite hacer análisis de transmitancia y/o reflectancia en el rango de 200 a 2500 nm. En el caso de la medida de transmitancia (fracción de luz que atraviesa la muestra), se coloca la muestra en la entrada de la esfera integradora, de forma que al atravesarla hay una parte que llega directamente al detector y otra que se desvía hacia las paredes de la esfera, que re-difunden la luz hacia todas las direcciones para terminar pasando por el detector.

### 6.3 Planificación

Para alcanzar los objetivos del proyecto, se han planteado dos cronogramas, uno que describe las tareas técnicas y actividades del Trabajo Fin de Master que nos ocupa y otra de nuestra actividad dentro del proyecto PHOTO-ACTIVE. La *tabla 1* muestra una estimación de tareas y plazos para la realización del proyecto que nos ocupa:

	Año	2018						2019					
Tareas	Meses	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun
Parte I: Revisión Bibliográfica													
TiO <sub>2</sub> como Material de Referencia	2												
Fotocatálisis	2												
Aplicaciones y Materiales Alternativos	2												
Fase II: Deposición de Recubrimientos													
Estudio del equipo y materiales	2												
Deposición de óxidos simples Vidrio	3												
Deposición de óxidos simples acero	3												
Deposición de óxidos combinados vidrio	3												
Deposición de óxidos combinados acero	3												
Fase III : Caracterización y ensayos													
Estudio de las técnicas y equipos empleados	2												
Realización de las pruebas de caracterización	3												
Fase IV : Obtención de resultaos													
Generación de conclusiones a partir de resultados	2												

*Tabla 1 : Planificación*





## 7. Resultados

### 7.1 Deposición de recubrimientos

#### 7.1.1 Productos químicos:

Los productos químicos utilizados a lo largo del trabajo se detallan en la *Tabla II*:

Producto Químico	Estructura	Características	Fabricante
Hidróxido de potasio	KOH	Nanopartículas Polvo	ALDRICH
Poli(hidroclo- ruro de alilamina)	PAH	Polvo	ALDRICH
Poly (sodium 4- styrenesulfo- nate)	PSS	Polvo	ALDRICH
Titanato de estroncio	SrTiO <sub>2</sub>	Nanopartículas Polvo	ALDRICH
Óxido de tungsteno (IV)	WO <sub>3</sub>	Nanopartículas Polvo	ALDRICH
Óxido de hierro (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<30µmm Dispersión de nanoartículas 20% en agua	ALDRICH
Agua ultra pura	H <sub>2</sub> O	/	ALDRICH

*Tabla II :Productos químicos utilizados en la parte experimental*

#### 7.1.2 Preparación de muestras:

- 1 Vaso(250ml) con 250 ml de KOH:
- 2 Vasos (250 ml) con 250 ml de agua ultrapura
- 1 Vaso (250ml) con 250 ml de agua ultrapura + **PAH (231 mg)** + Oxido metálico (o **SrTiO<sub>2</sub>) (250 mg** en polvo)
- 1 Vaso (250ml) con 250 ml de agua ultrapura + **PSS (515 mg)** + Oxido metálico (**WO<sub>3</sub>** o **SrTiO<sub>2</sub>) (250 mg** en polvo)\*  
\*Para el caso del **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** se añadió **1000 mg** ya que venía diluido en agua con una concentración del 20%

Dependiendo del resultado que se quería obtener se ha añadido el óxido metálico solo al PAH, al PSS o a los dos en caso de ser óxidos combinados.

### 7.1.3 Proceso

El proceso se ha realizado como se ha explicado en el apartado 6.1.1, utilizando Rotatory Dip Coater (Figura 24) el equipo.

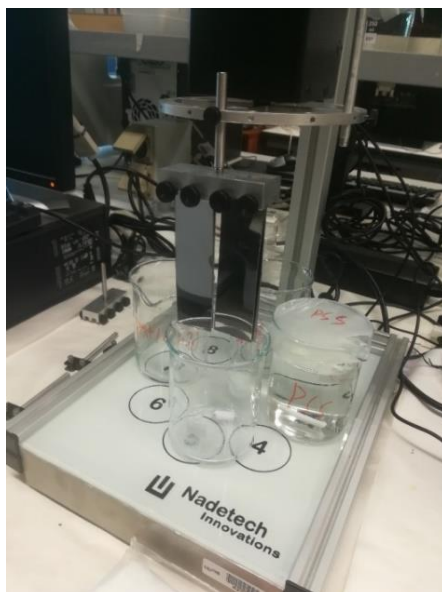


Figura 24 : ND-R Rotatory Dip Coater utilizado en la UPNA

Se ha realizado una primera inmersión inicial en KOH de 300s (paso 0 en la figura 25), y 50 ciclos de los pasos 1, 2, 3 y 4 tal y como explica la figura. Todos los vasos de precipitados disponían de un agitador magnético, funcionando en la totalidad del proceso.

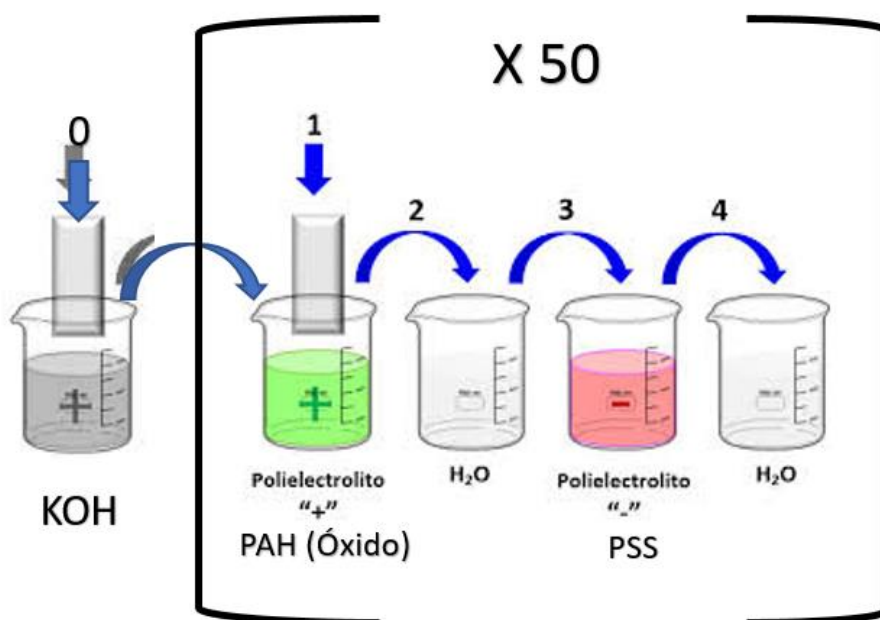


Figura 25 : Proceso LbL seguido en la parte experimental del estudio

En un principio solo se utilizaron agitadores magnéticos en los pasos 1 y 3, pero se observó que las fases de lavado no lograban limpiar completamente la muestra, debido a que los restos de los óxidos de lavados anteriores flotaban en la parte superior. La agitación conseguía homogenizar el agua con las impurezas generadas por los lavados sucesivos.

Los parámetros del proceso están recogidos en la *tabla III*:

Paso	Tiempo Inmersión (s)	Tiempo secado	Velocidad Inmersión	Velocidad elevación	Repeticiones	Agitación magnética
UNIDADES	s	s	mm/s	mm/s	/	/
0	300	60	300	300	1	Si
1	300	10	300	300	1	Si
2	1	1	500	500	10	Si
3	300	10	300	300	1	Si
4	1	1	500	500	10	Si

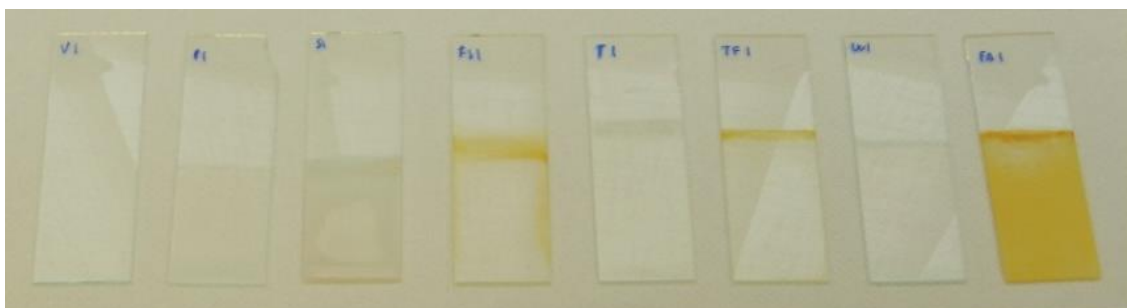
*Tabla III : Parámetros del proceso de deposición*

Se han preparado un total de 16 muestras, que se recogen en la *tabla IV*:

Cantidad	Substrato	Recubrimiento
4	Porta Vidrio	[PAH/PSS] <sub>50</sub> (Control)
4	Porta Vidrio	[PAH(SrTiO <sub>2</sub> )/PSS] <sub>50</sub>
4	Porta Vidrio	[PAH(WO <sub>3</sub> )/PSS] <sub>50</sub>
4	Porta Vidrio	[PAH(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/PSS] <sub>50</sub>

*Tabla IV : Número de muestras para recubrir*

. La *figura 26* muestra diferentes muestras de la serie 1 después de recubrirlas.



*Figura 26: Muestras de vidrio recubiertas*

## 7.2 Caracterización

### 7.2.1 Identificación muestras

Esta parte consiste en el estudio realizado en la caracterización de la composición química, propiedades superficiales y actividad fotocatalítica de diferentes capas de óxidos metálicos desarrollados mediante la técnica LbL. Las muestras se han referenciado con una letra según su composición como muestra la siguiente tabla:

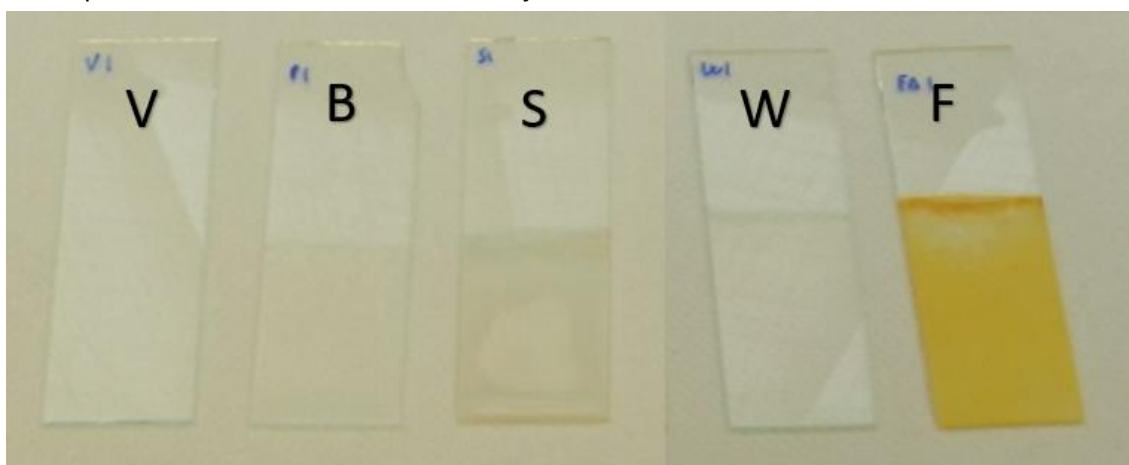
Referencia	Material	Composición
<b>V</b>	Vidrio	-
<b>B</b>	Control	[PAH/PSS]50
<b>S</b>	SrTiO <sub>3</sub>	[PAH(SrTiO <sub>2</sub> )/PSS]50
<b>F</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[PAH(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/PSS]50
<b>W</b>	WO <sub>3</sub>	[PAH/PSS(WO <sub>3</sub> )]50

*Tabla V : Identificación de las muestras*

En las Instalaciones de AIN se han realizado los siguientes las técnicas de caracterización recogidas a continuación: en 10 muestras diferentes para este proyecto. Todas ellas han sido sobre sustrato de vidrio. En la *Tabla VI* se recogen las características y referencias de identificación de las muestras objeto de estudio:

A su vez, las distintas muestras fabricadas en este proyecto han servido para otro estudio realizado por AIN, el cual se pueden consultar los resultados en el *ANEXO I*.

Los recubrimientos, depositados sobre sustratos de vidrio (portas) presentan una elevada transparencia, tal como puede apreciarse en la *figura 27*, menos el caso de las muestras tipo *F*, dónde puede verse el característico color rojizo del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



*Figura 27 : Identificación de las portas de vidrio recubiertas*

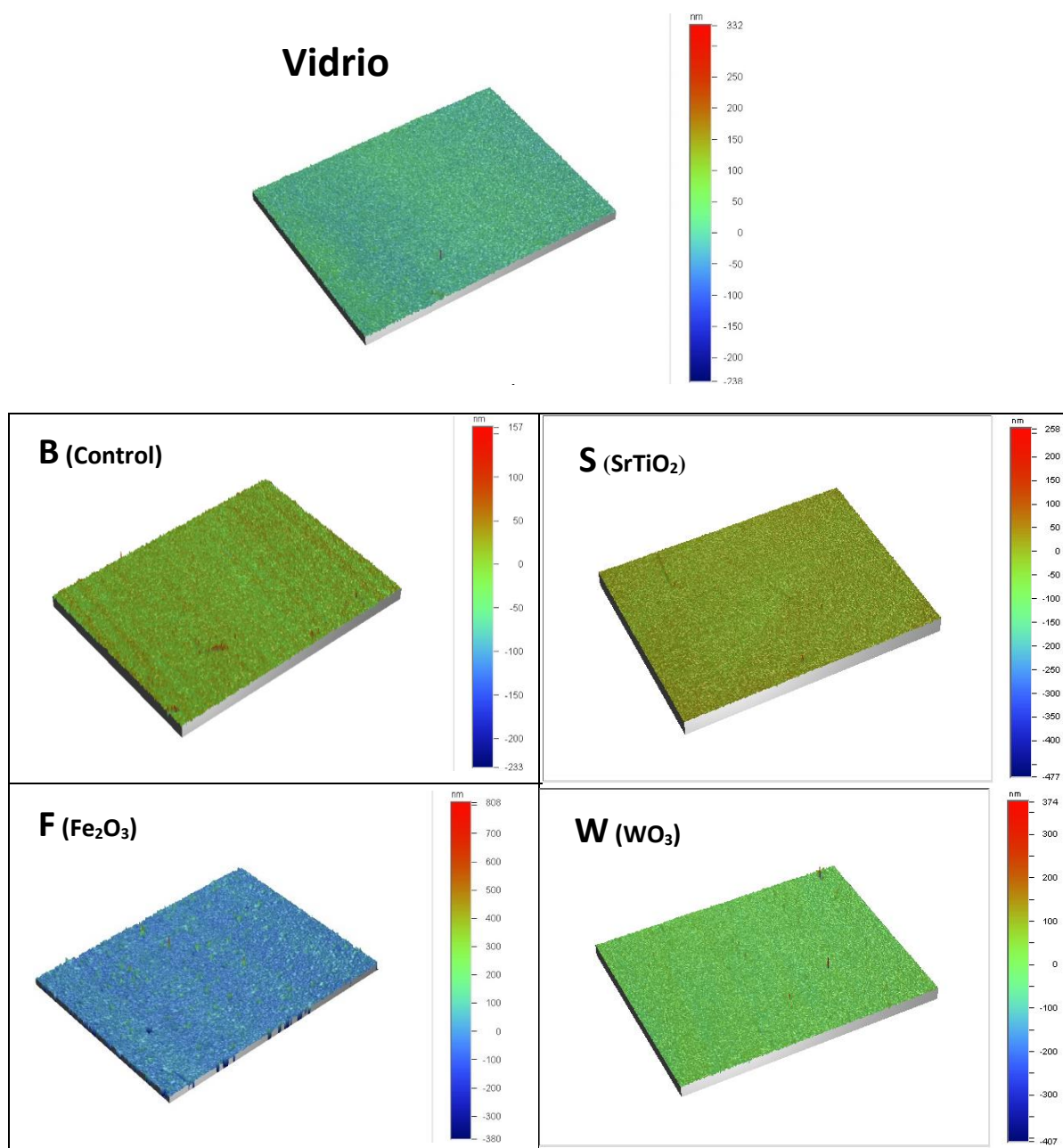
### 7.2.2 Rugosidad Superficial

La siguiente tabla muestra los principales parámetros de rugosidad ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ ), de los recubrimientos LbL depositados sobre sustratos de vidrio:

<i>Referencia</i>	Parámetros de rugosidad			
	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Vidrio</b>	$10 \pm 1$	$13 \pm 1$	$0,25 \pm 0,057$	$0,506 \pm 0,184$
<b>B (Control)</b>	$15 \pm 1$	$19 \pm 1$	$0,226 \pm 0,037$	$0,389 \pm 0,119$
<b>S (<math>\text{SrTiO}_2</math>)</b>	$20 \pm 3$	$30 \pm 5$	$0,623 \pm 0,174$	$1,76 \pm 0,46$
<b>F (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>	$21 \pm 4$	$30 \pm 5$	$0,686 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,05$
<b>W (<math>\text{WO}_3</math>)</b>	$15 \pm 1$	$21 \pm 2$	$0,494 \pm 0,125$	$1,05 \pm 0,53$

*Tabla VI : Rugosidad superficial de los recubrimientos depositados sobre vidrio*

Los recubrimientos depositados por LbL dan lugar a un ligero aumento de la rugosidad respecto al vidrio de referencia, especialmente las muestras F y S, que contienen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_2$ . A continuación, en la *figura 28* se presentan una serie de representaciones tridimensionales de la superficie de cada una de las muestras:



**Figura 28** : Rugosidad superficial de las capas depositadas sobre vidrio en las muestras de la Serie 1

La topografía superficial muestras cierta homogeneidad en la superficie, salvo en la muestra W, donde se ven picos muy elevados respecto al resto de la superficie, lo que puede indicar posibles impurezas. En la muestra F se puede observar un relieve topográfico más accidentado que el resto de muestras.

### 7.2.3 Fluorescencia de rayos X

El análisis de fluorescencia de rayos X se ha utilizado para detectar la presencia de los elementos químicos metálicos presentes en los recubrimientos LbL.

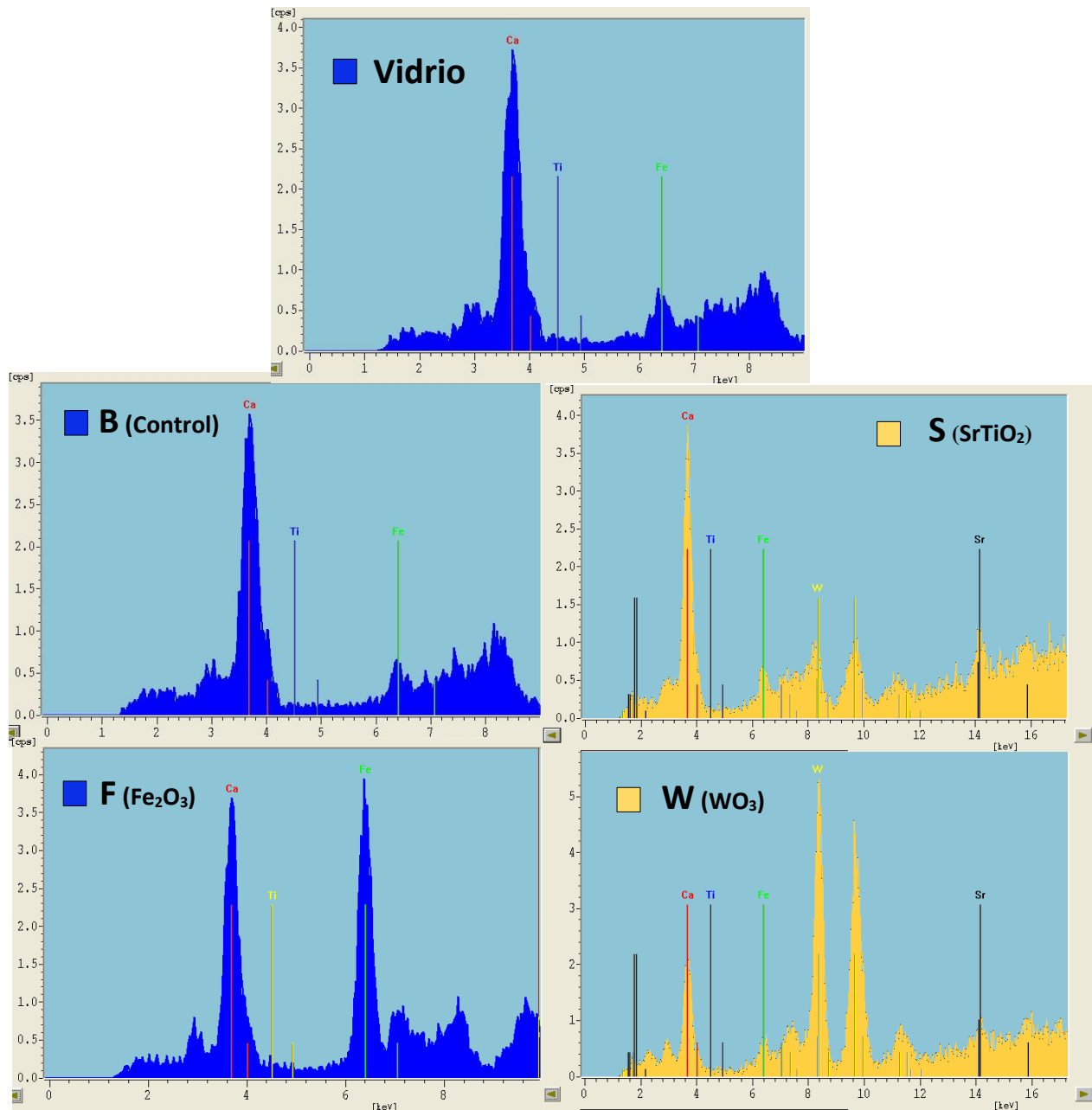
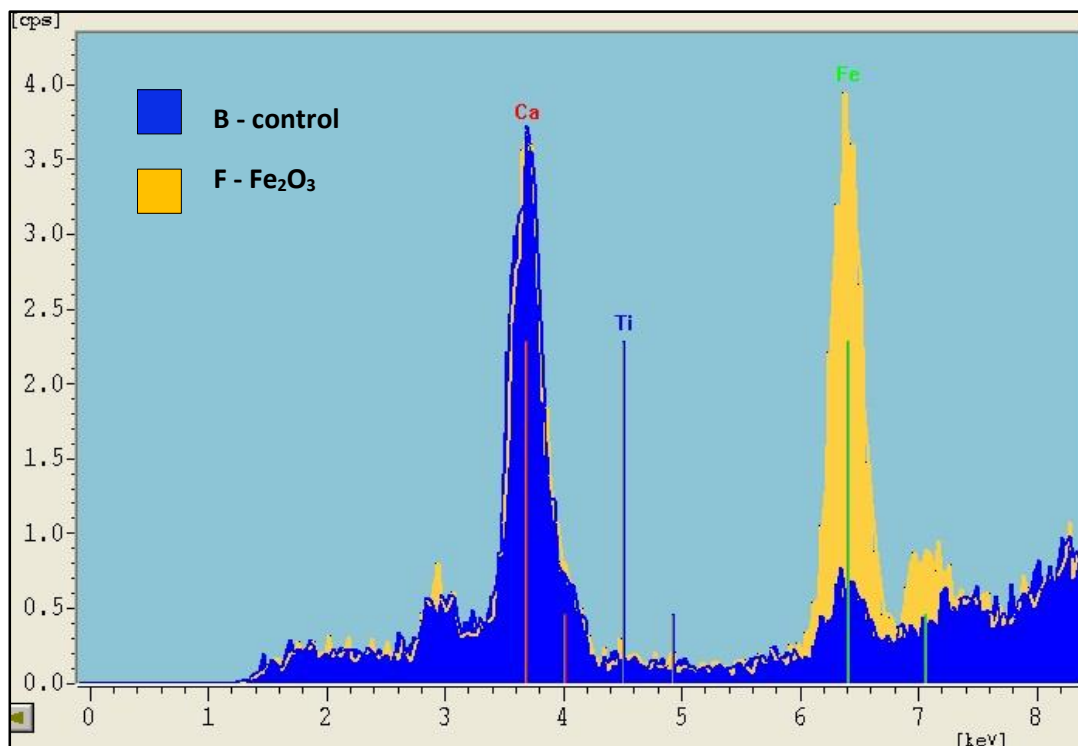


Figura 29 : Análisis XRF de los recubrimientos depositados sobre vidrio.



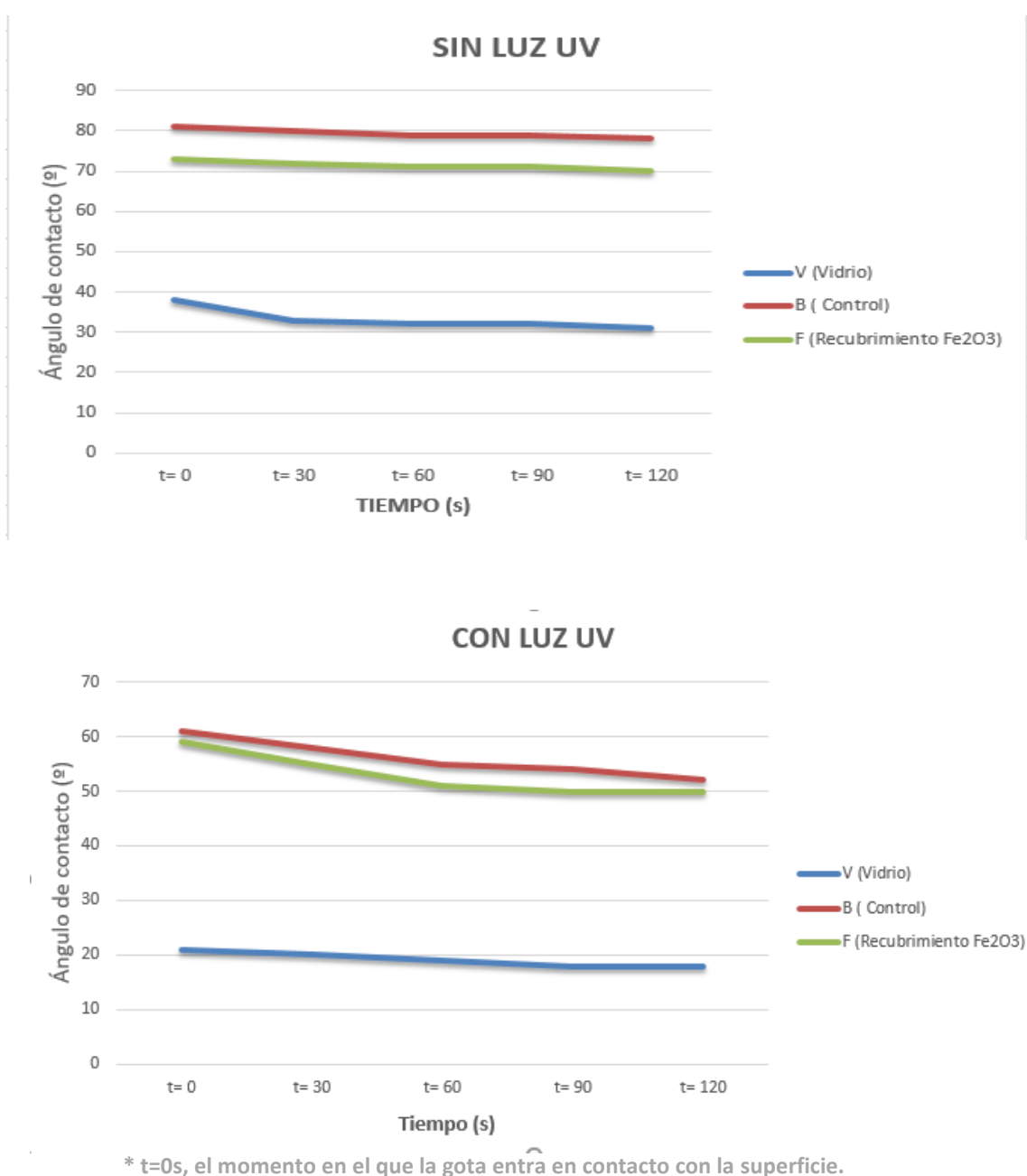
Tal como cabría esperar, se aprecia la presencia de tungsteno en la muestra W, hierro en la muestra F y estroncio en S, aunque este no sea tan evidente. La intensidad relativa entre picos se aprecia mejor gracias a las comparativas entre espectros que se han realizados con la muestra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



*Figura 30 : Comparativa del Análisis XRF de los recubrimientos depositados sobre vidrio.*

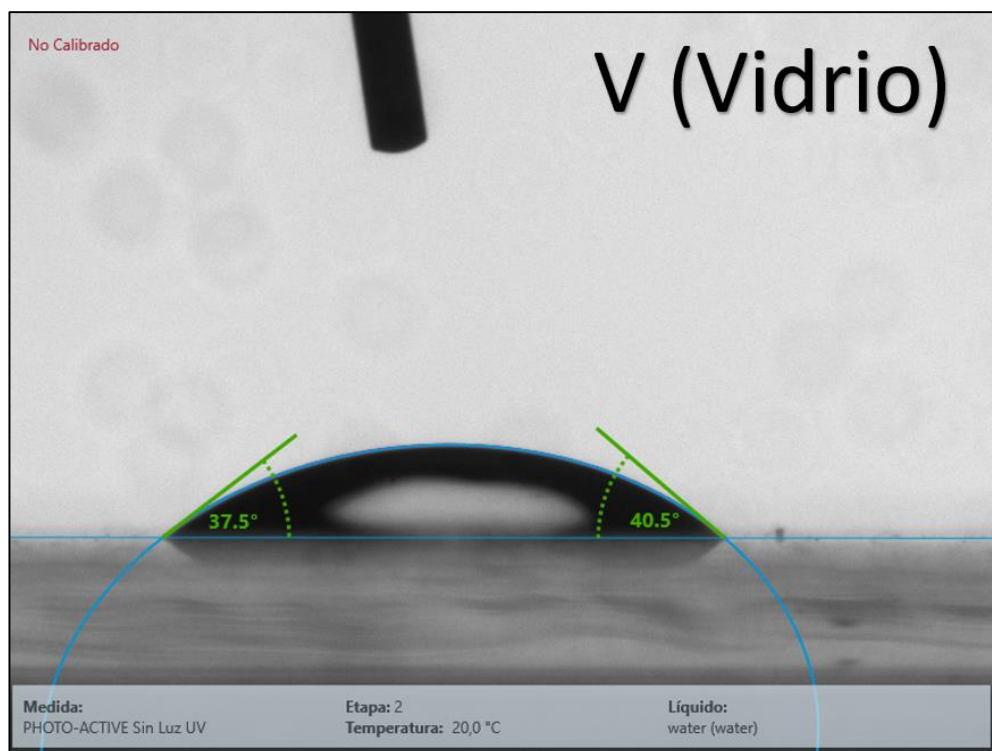
## 7.2.4 Ángulo de contacto

Se ha medido el ángulo de contacto de las diferentes capas en condiciones de oscuridad y también en condiciones de exposición a luz UV-VIS-NIR. En cada caso se ha registrado el ángulo de contacto entre el agua y la superficie a diferentes tiempos. Se ha comparado el ángulo de contacto del vidrio con una muestra de control y una muestra con recubrimiento. Las siguientes gráficas muestran la distribución de los ángulos de contacto en función del tiempo de exposición:

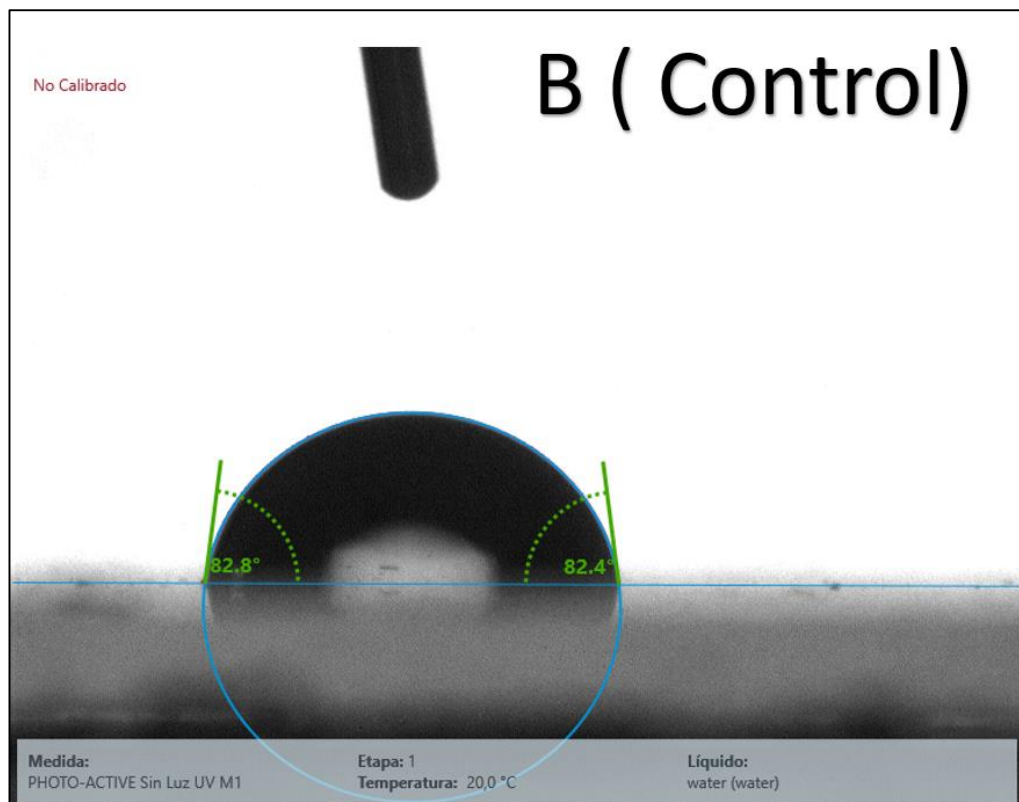


**Figura 31** : Resultados de la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo (con y sin luz UV).

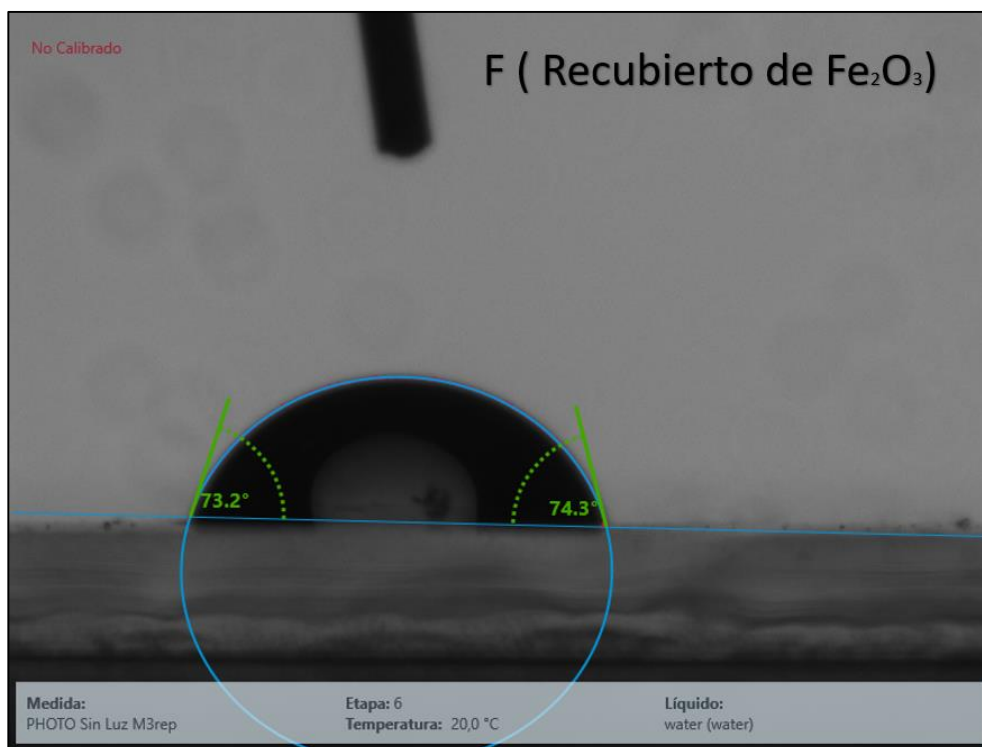
Las siguientes figuras muestran una imagen real del ángulo de contacto en las diferentes muestras sin exposición a UV siendo  $t=120$  s:



*Figura 32 : Ángulo de contacto sobre Vidrio*



*Figura 33 : Ángulo de contacto sobre muestra de control B*



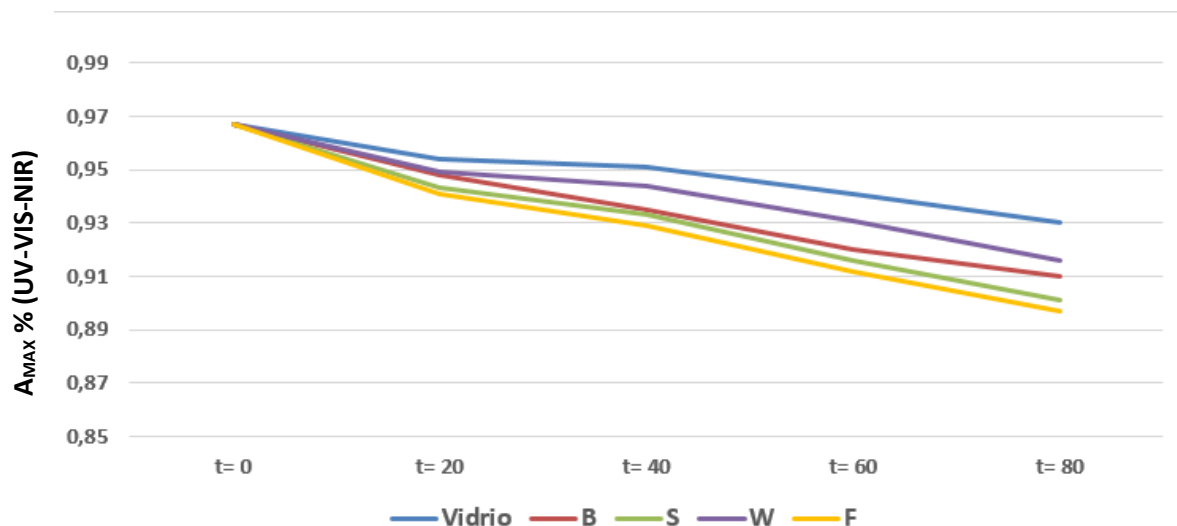
*Figura 34 : Ángulo de contacto sobre muestra recubierta (F)*

Como se aprecia en las figuras los recubrimientos analizados presentan un ángulo de contacto mayor (50-70°) que el substrato de vidrio sin recubrir (30-40°), aunque las muestras de control B, son las que mayores ángulos de contacto presentan (70-80°).

Además, el ángulo de contacto de todas las capas se reduce en presencia de luz UV (la reducción del valor inicial oscila en función de la muestra, entre 7-19°).

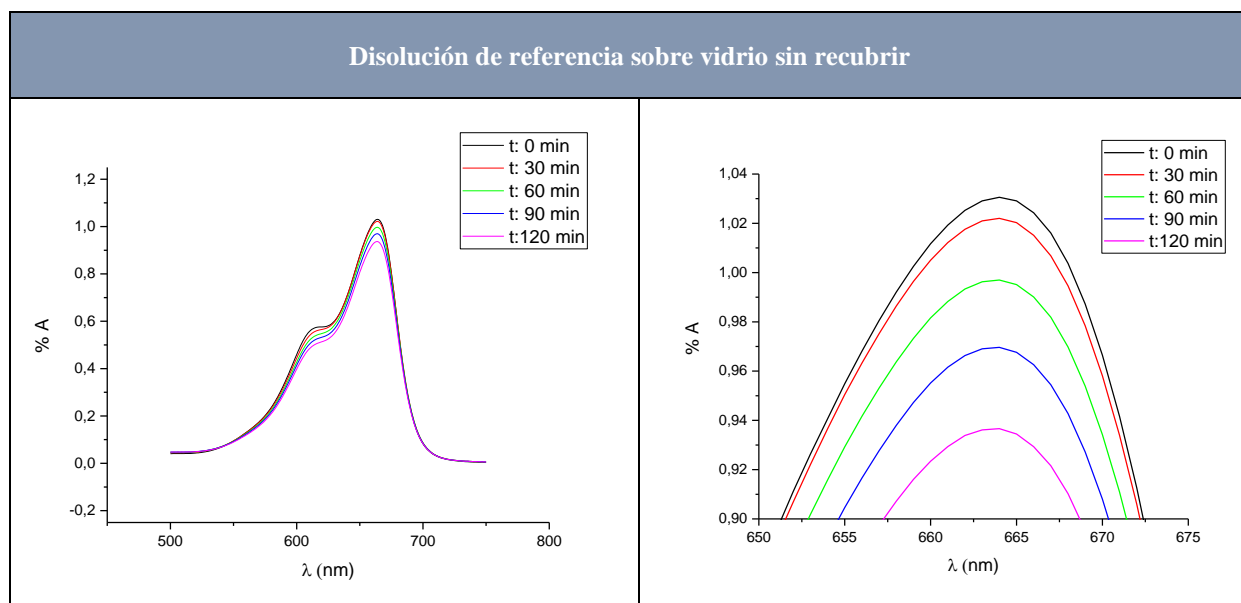
### 7.2.5 Actividad Fotocatalítica

La siguiente gráfica muestra la reducción del máximo del pico de absorción (A%) de la disolución de azul de metileno en condiciones de exposición a luz UV, en contacto con cada una de las muestras estudiadas:

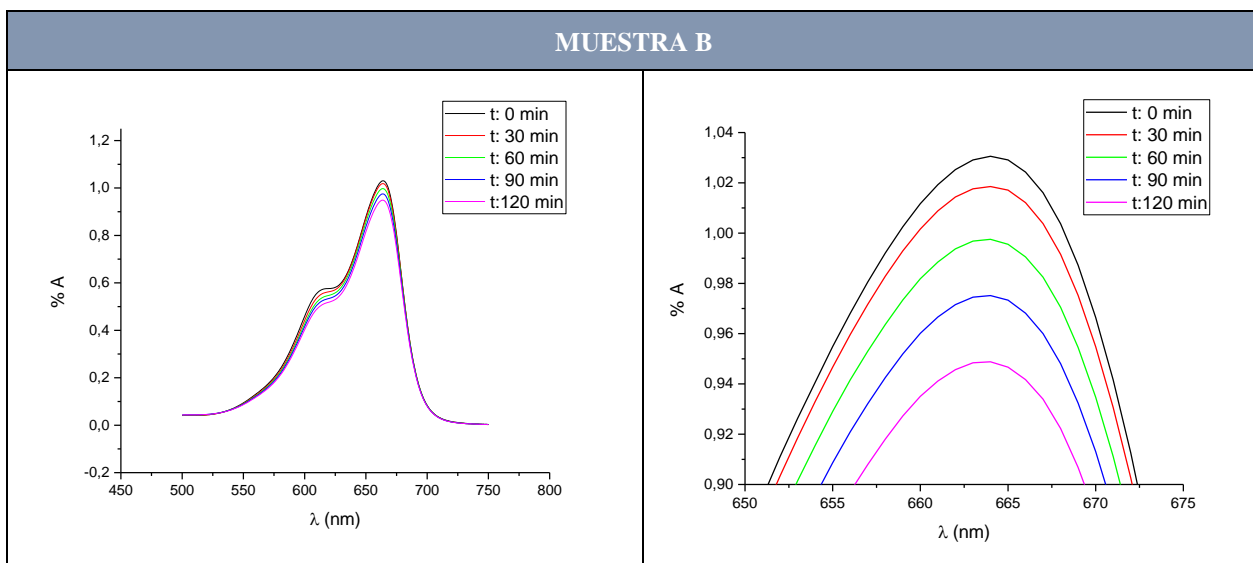


**Figura 35:** Evolución del máximo de absorción en las disoluciones de azul de metileno.

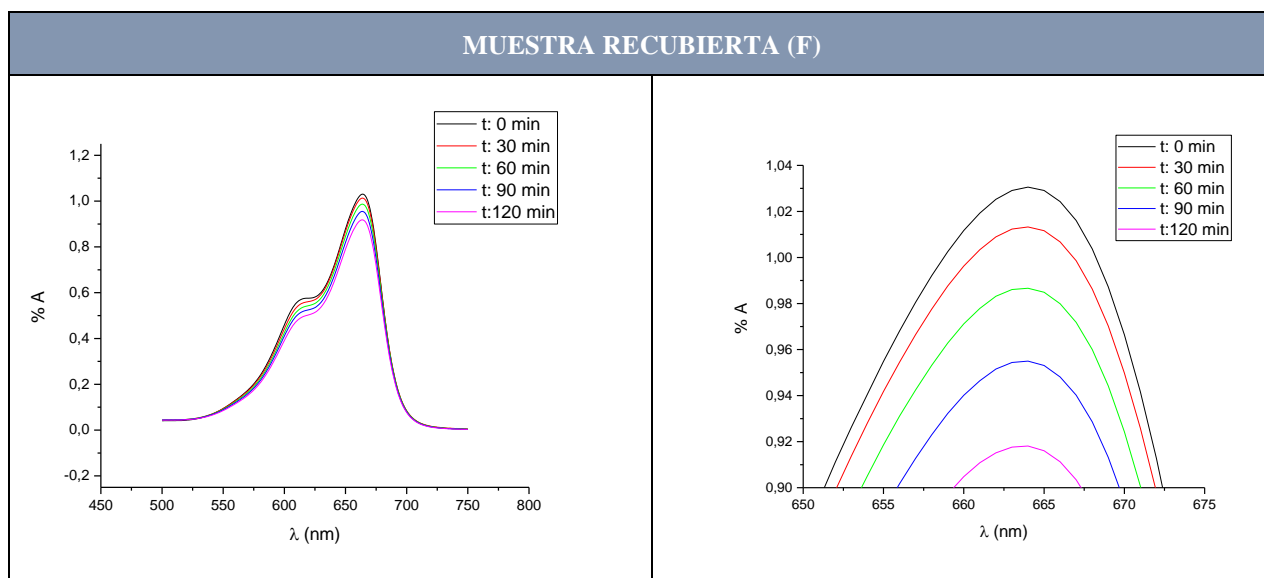
A continuación se presentan las curvas de absorción tanto de disolución de referencia sobre vidrio, como las de control una recubierta.



**Figura 36 :** Picos de absorción (disolución de referencia).



**Figura 37 :** Picos de absorción (muestra B).



**Figura 38 :** Picos de absorción (muestra F).

Todas las muestras presentan actividad fotocatalítica mayor que la del vidrio sin recubrir. Además, las muestras F y S tiene valores de absorción menores que la muestra de control B.



## 8. Conclusiones

### 8.1. Rugosidad superficial

Los recubrimientos depositados por LbL presentan una baja rugosidad, con valores de  $R_a$  de entre 15 y 21 nm. Las muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_2$  presentan unos valores de rugosidad ligeramente superiores a los registrados para las demás muestras.

### 8.2. Composición química

Tal como cabría esperar, se aprecia la presencia de titanio en las muestras de  $\text{SrTiO}_2$ , y hierro en las muestras  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y tungsteno en las de  $\text{WO}_3$ .

### 8.3. Transparencia y color

Los resultados muestran que en general las capas depositadas presentan una elevada transparencia en la mayor parte de las muestras. La muestra que menor transparencia presenta son las muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , además de tener un color rojizo propio del hierro.

### 8.4. Ángulo de contacto

Los recubrimientos analizados presentan un ángulo de contacto mayor (50-70°) que el sustrato de vidrio sin recubrir (30-40°). Son por lo tanto recubrimientos más hidrófobos en comparación con el vidrio. Aunque más hidrófilos que las muestras solo con recubrimientos de los polímeros polielectrolíticos, por tanto, los óxidos metálicos tienen hidrofobicidad intermedia entre ambos materiales.

La aplicación de luz UV-VIS sobre las superficies durante el ensayo de ángulo de contacto permite extraer las siguientes conclusiones:

- El ángulo de contacto de todas las capas se reduce en presencia de luz UV (la reducción del valor inicial oscila en función de la muestra, entre 7-19°).
- Se observa una ligera reducción del ángulo de contacto con el tiempo en todas las muestras.
- En los ensayos realizados con luz UV-VIS se ha observado una mayor reducción del ángulo de contacto con el tiempo (7-10°), en comparación con aquella observada en el caso de los ensayos realizados sin luz (2-3°).



### 8.5. Actividad fotocatalítica

Todas las muestras analizadas, incluida la muestra de vidrio de referencia, han dado lugar a cierta degradación fotocatalítica de azul de metileno. Tanto las muestras de  $\text{SrTiO}_2$ , como las de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como las de  $\text{WO}_3$  presentan valores de degradación de azul de metileno superiores a la muestra de referencia de vidrio sin recubrir.

La muestra de  $\text{SrTiO}_2$  y en mayor medida la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  destacan por tener mayor actividad que la muestra de control B. Esto es un indicativo claro de actividad fotocatalítica en dichas muestras.

### 8.6 Conclusiones generales

Las muestras del tipo F [PAH/PSS ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )] son las que presentan mayor actividad fotocatalítica. Esto puede ser debido a varios factores:

Las muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son las que mayor concentración de nanopartículas depositadas presentan. Esto puede ser debido al precursor, al contrario que los otros óxidos, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ya venía disuelto en agua, facilitando la deposición sobre las muestras mediante la técnica LbL.

Aun así, las muestras con menor concentración de óxido depositado como las de tipo S ( $\text{SrTiO}_2$ ) siguen dando cierta actividad fotocatalítica

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un óxido con gran potencial y posibilidades, presenta actividad fotocatalítica, como se ha podido comprobar en el presente estudio, es barato y no es tóxico como se ha descrito en el apartado 4.6.2.

Todos los óxidos metálicos depositados en el vidrio mejoran sustancialmente la hidrofobicidad, por tanto, estos recubrimientos pueden tener propiedades añadidas, como por ejemplo aplicaciones de superficies autolimpiables o antibacterianas. No obstante, hay que tener en cuenta que la hidrofobicidad disminuye en presencia de UV, por tanto, estas aplicaciones podrían reducirse solo a superficies interiores con poco contacto directo con la radiación UV.

Este estudio está enmarcado dentro un proyecto de mayor magnitud (PHOTO-ACTIVE), por lo aún no se han podido sacar unas conclusiones finales, ya que sigue en desarrollo, pero si podemos tener unas conclusiones previas que nos guíen en qué dirección avanzar de cara al desarrollo final del proyecto y de trabajos posteriores.

El estudio de los óxidos metálicos fotocatalíticos tiene mucho interés para multitud de sectores, existen mucha cantidad de óxidos fotocatalíticos y el proceso de deposición es fácilmente automatizable, no obstante, quedan por pulir algunos aspectos:

Se deben hacer ensayos y estudios para conocer las concentraciones y parámetros óptimos para la deposición de dichos óxidos, estudiados por separado.

No todos los óxidos depositan igual y su comportamiento con los polímeros polielectrolíticos (PSS, PAH) y con el agua puede variar de uno a otro.

## 8.7 Trabajos Futuros

Las conclusiones obtenidas pueden servir de referencia para futuros estudios.

Como se ha indicado en el *apartado 4.6.2* el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede combinarse con el  $\text{WO}_3$ . Parece ser que dicha combinación puede tener interesantes propiedades fotocatalíticas que no se han estudiado en este proyecto.

Un posible estudio futuro puede ser un diseño de experimento (DOE) de la técnica Layer by Layer, con diferentes parámetros de operación tales como: Velocidad de inmersión, tiempo de secado, numero de bicapas. Así como otros parámetros; concentración de los distintos materiales utilizados en el proceso, de los diferentes óxidos metálicos y de los polielectrolitos. Con este estudio se podría sacar unas conclusiones claras de cómo fabricar los distintos recubrimientos de manera óptima.



## 9. Bibliografía y referencias

### 9.1 Artículos Científicos

- [1] S. Kudaibergenov, G.r Tatykhanova, N. Bakranov , R.Tursunova  
*Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis.*
- [2] L.S Garcés Giraldo / E.A Mejías Franco / J.J Santamaría Arango / *La fotocatalisis como alternativa para el tratamientode aguas residuales*
- [3] E. Keidel: *Farben-Zeitung.* 34 (1929) 1242.
- [4] C. F. Doodeve and J. A. Kitchener: *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 902.
- [5] S. Kato and F. Mashio: *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*, 1956, p. 223.
- [6] A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi: *Kogyo Kagaku Zasshi* 72 (1969) 108
- [7] A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi: *Kogyo Kagaku Zasshi* 72 (1969) 108.
- [8] Borja Hernández García, Universidad de Valladolid “*DISEÑO DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE 90000 TON/AÑO DE DIÓXIDO DE TITANIO*” Universidad de Valladolid, octubre 2012.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature* 238 (1972) 37–38.
- [11] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO<sub>2</sub> powder, Bull. Chem. Soc. Japan* 4 (1991) 1268–1273.
- [12] L. Caballero, K.A. Whitehead, N.S. Allen, J. Verran, *Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO<sub>2</sub> using fluorescent light, J. Photochem. Photobiol. A* 202 (2009) 92–98.
- [13] A. Fujishima, X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, C. R. Chim.* 9 (2006) 750–760.
- [14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces, Nature* 388 (1997) 431–432.
- [15] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces, Nature* 388 (1997) 431–432.

- [16] Gerischer, H.; Michel-Beyerle, M. E.; Rebentrost, F.; Tributsch, H. *Electrochim. Acta* 1968, 13, 1509.
- [17] O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* 1991, 353, 737, 2011
- [18] Pastore, M.; De Angelis, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 920.
- [19] Jessica KRÜGER (2003). «INTERFACE ENGINEERING IN SOLID-STATE DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS» (en inglés). Consultado el 21 de noviembre de 2015.
- [20] (a) Lhomme, L.; Brosillon, S.; Wolbert, D., *Photocatalytic degradation of pesticides*, 2008
- [21] *In pure water and a commercial agricultural solution on TiO<sub>2</sub> coated media.* Chemosphere 2008
- [19] Rodriguez, J.; Candal, R.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M., *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones.* Solar Safe Water 2005
- [20] (a) Ohno, T.; Murakami, N.; Tsubota, T.; Nishimura, H., *Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts having a rutile phase under visible light.* Applied Catalysis A: General 2008
- [21] S. Rajeshwar, K.; McConnell, R.D.; Licht, S., *Solar hydrogen generation: toward a renewable energy future*, Springer 2008. ISBN: 978-0-387-72809-4.
- [22] Fierro, J.; Gómez, L.; Peña, M., *El hidrógeno: un vector energético no contaminante para automoción.* Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España 2001, 157-162.
- [23] Katherine Villa Gómez, *ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA*, Universidad Autónoma de Barcelona, 2013
- [24] [https://es.wikipedia.org/wiki/Celda\\_Solar\\_Graetzel](https://es.wikipedia.org/wiki/Celda_Solar_Graetzel)
- [25] «<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/06/080629130741.htm>» [www.sciencedaily.com](http://www.sciencedaily.com). Consultado el 27 de noviembre de 2015.
- [26] <http://francis.naukas.com/2014/06/06/produccion-de-hidrogeno-gracias-la-fotosintesis-artificial/>
- [27] <http://www.edubilla.com/inventor/michael-gratzel/>
- [28] <http://www.vidasostenible.org/informes/la-fotocatalisis-como-ayuda-para-la-transicion-una-sociedad-menos-contaminada/>
- [29] (a) Villa, K.; Black, A.; Domenech, X.; Peral, J., *Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light irradiation.*
- [30] Titanium dioxide photocatalysis Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, 2000
- [31] Y. Wicaksana, Sanly Liu, Jason Scott, Rose Amal "Tungsten Trioxide as a Visible Light Photocatalyst for Volatile Organic Carbon Removal"

[32] Laine Steward, *Tungsten trioxide and titanium dioxide photocatalytic degradations of quinolone*.  
[33] *Optical Properties and Photocatalytic Activities of Tungsten Oxide (WO<sub>3</sub>) with Platinum Co-Catalyst Addition* Hendri Widiyandari<sup>1, a</sup>, Iqbal Firdaus<sup>1</sup>, Vincencius Gunawan Slamet Kadarisman<sup>1</sup> and Agus Purwanto

[34] 23. (a) Ohno, T.; Murakami, N.; Tsubota, T.; Nishimura, H., Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO<sub>2</sub>

[35] María C. Nevárez-Martínez, Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, Bunsho Ohtani *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>*

[36] D.Fattakhova-Rohlfing, A.Zaleska, T. Bein. *Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials*. Chem .2014

[37] A Khataee, GA Mansoori. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. World Scientific Publishing Co. London, SG 2011

[38] L Xie, P Liu, Z Zheng, S Weng, J Huang. *Morphology engineering of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced visible light-driven photofunctions for arsenic removal*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016

[39] K Kabra, R Chaudhary, RL Sawhney. *Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): speciation modeling of metal-citric acid complexes*. *J Hazard Mater* 2008

[40] Antoniadou, M.; Daskalaki, V. M.; Balis, N.; Kondarides, D. I.; Kordulis, C.; Lianos, P., Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 107, 188-196.

[41] Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing. Metal Nanoparticles in Catalysis. Sarkyt Kudaibergenov, Gulnur Tatykhanova, Nurlan Bakranov and Rosa Tursunova

[42] Decher G., Hong J. D., Schmitt J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces

[43] Srivastava S., Kotov N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowire

[24] [https://es.wikipedia.org/wiki/Celda\\_Solar\\_Graetzel](https://es.wikipedia.org/wiki/Celda_Solar_Graetzel)

[25] «<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/06/080629130741.htm>»  
*www.sciencedaily.com*. Consultado el 27 de noviembre de 2015.

[26] <http://francis.naukas.com/2014/06/06/produccion-de-hidrogeno-gracias-la-fotosintesis-artificial/>

[27] <http://www.edubilla.com/inventor/michael-gratzel/>

[28] <http://www.vidasostenible.org/informes/la-fotocatalisis-como-ayuda-para-la-transicion-una-sociedad-menos-contaminada/>

## 9.2 Figuras:

[F1] <https://nirajchawake.wordpress.com/2014/10/20/semiconductors-why-%E2%88%86e%E2%89%A43-2-ev/>

[F2] Carolayn Y. Guarín LL., Jaime E. Avendaño C, Bruno A. Bellozo C. "FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA EL TRATAMIENTO DE DESECHOS LÍQUIDOS, UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO E-171 Y DEGUSSA P-25" Universidad del Magdalena, 2008

[F3] M Landmann, E Rauls and W G Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $\text{TiO}_2$ " Universidad de Paderborn 2012

[F4] Kazuya Nakata, Akira Fujishima "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications" 2012

[F5] José Balbuena Jurado, PREPARACIÓN DE NUEVOS MATERIALES FOTOCATALIZADORES PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE GASES NOX Universidad de Córdoba, 2017

[F6] <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acssuschemeng.7b04872?src=recsys>

[F7] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919303246>

[F8] Sarkyt Kudaibergenov, Gulnur Tatykhanova, Nurlan Bakranov and Rosa Tursunova Layer-by-Layer Thin Films and Coatings Containing Metal Nanoparticles in Catalysis, 2015

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecer en primera instancia a mis directores Pedro y Rafael, por darme la oportunidad de poder embarcarme en este proyecto con ellos en el que tanto he aprendido. También me gustaría agradecer AIN por abrirme sus puertas y a Joseba, del cual he aprendido mucho y me ha ayudado en todo lo que ha podido. Por último, me gustaría agradecer a mi familia y amigos por estar siempre que los he necesitado.





## **ANEXO I:**

### **ENSAYOS COMPLEMENTARIOS**

Además de las pruebas de caracterización realizadas a las muestras explicadas en este proyecto se hicieron otros ensayos como difracción de rayos X o espectrometría UV-VIS con el equipo descrito en el *apartado 6.2.4*.

El equipo utilizado para los ensayos de difracción de rayos X se explica a continuación:

#### *Difracción de rayos X:*

Se utilizó la técnica XRD para determinar las fases cristalinas presentes en cada uno de los recubrimientos depositados, y así se pudo Identificar las fases cristalinas ópticamente más activas.

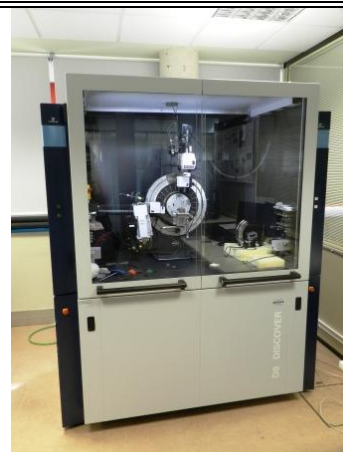
La difracción de rayos X (XRD en sus siglas en inglés) aprovecha la capacidad que poseen las estructuras cristalinas de difractar la luz que incide sobre ellas, siempre y cuando esta luz sea de longitud de onda comparable a la distancia interatómica de la red cristalina. Los patrones de difracción que se producen contienen información sobre la distribución de los átomos dentro del cristal.

Todos los fenómenos de texturación, tensiones residuales y microtensiones, diferentes fases cristalinas de un mismo material y/o tamaño de grano dependen de la estructura cristalina y de cómo varían con estos efectos. En consecuencia, esta técnica es especialmente potente para el estudio de estos fenómenos.

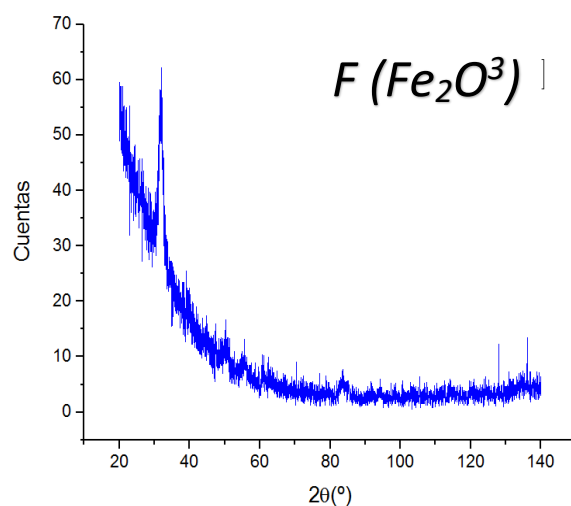
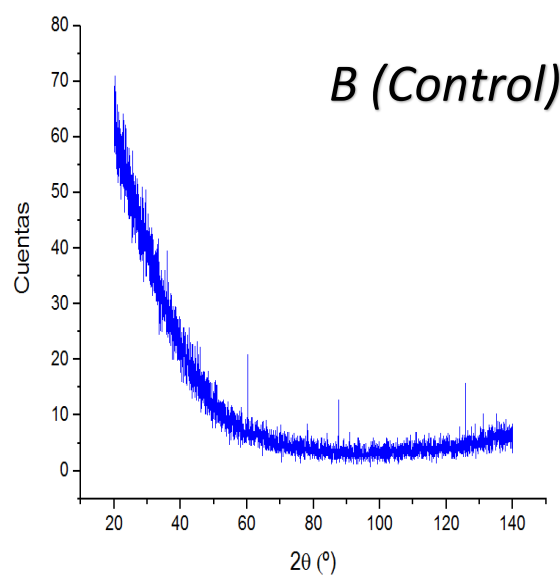
De manera complementaria, en el estudio de capas, existe la posibilidad de hacer incidencia rasante (GID) que nos dará la posibilidad de estudiar la estructura cristalina de un recubrimiento sin recibir la información del sustrato.

#### ***Difracción de Rayos X (XRD)***

- *Tubos de Rayos X: Cr, Co y Cu con haz lineal o puntual.*
- *Goniómetro:  $\Theta$ - $\Theta$*
- *Stages: fijo, motorizado X,Y,Z y cuna de Euler.*
- *Aplicaciones:*
  - ✓ *Difrección de polvos o policristales (Bragg-Brentano)*
  - ✓ *Incidencia rasante (GID)*
  - ✓ *Texturas de policristales*
  - ✓ *Estudio de fases cristalinas*
  - ✓ *Evaluación de Microtensiones en cristales o capas.*



Los resultados obtenidos en dicho ensayo son los siguientes:



La muestra F presenta ciertos máximos que pueden ser indicativos de fases cristalinas. En concreto, los picos detectados pueden ser asimilables a fases cristalinas del óxido de hierro, probablemente  $\text{FeO}_2$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aunque es difícil de determinar debido a la anchura y baja intensidad de las señales detectadas.

Los resultados realizados mediante espectrometría UV-VIS mostraron que en general las capas depositadas presentan una elevada transparencia en la mayor parte del rango de longitudes de onda (350 y 800 nm).

La muestra que menor transparencia presentaron fueron las de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con valores de entorno al 80%.